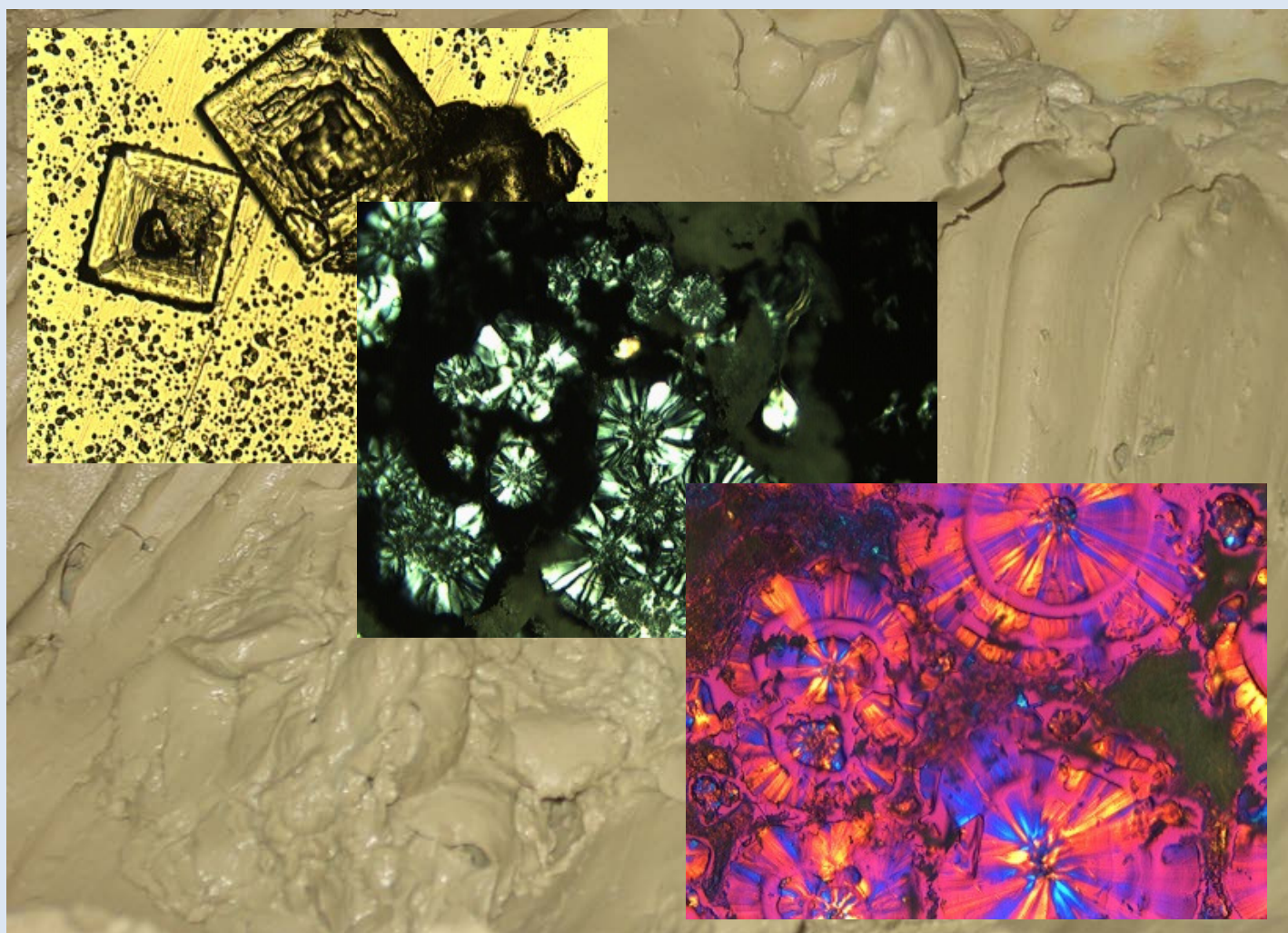


INTERACCIÓN ENTRE MATERIALES ARCILLOSOS Y AGUAS MINERALES EN LA PREPARACIÓN DE PELOIDES, ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE SUS EFECTOS EN LA SALUD HUMANA



Tesis Doctoral
Eduardo Pozo Martín
Madrid, 2013

INTERACCIÓN ENTRE MATERIALES ARCILLOSOS Y AGUAS MINERALES EN LA PREPARACIÓN DE PELOIDES, ANÁLISIS Y EVALUACIÓN DE SUS EFECTOS EN LA SALUD HUMANA

Memoria presentada por

Eduardo Pozo Martín

Para optar al grado de
Doctor por la Universidad Autónoma de Madrid

Directores

Dr. Manuel Pozo Rodríguez

Dr. en Ciencias Geológicas por la Universidad Autónoma de Madrid. Profesor Titular en el
Departamento de Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid.

Dr. Juan Antonio Martín Rubí

Dr. en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid. Jefe de los Laboratorios Generales
del Instituto Geológico y Minero de España (IGME).

Doctorando

Eduardo Pozo Martín

Licenciado en Ingeniería Química por la Universidad Rey Juan Carlos. En posesión del Diploma de
Estudios Avanzados por la Universidad Politécnica de Madrid, en el programa de doctorado
Ingeniería de los Recursos Minerales, Materiales, Energía y Medio Ambiente.

**DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA Y GEOQUÍMICA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

A mis padres
A Leticia

AGRADECIMIENTOS

El camino que uno mismo se marca a lo largo de la vida es un camino duro, plagado de contratiempos y baches; de días soleados y lluviosos; de malas y buenas noticias. Solamente cuando uno, a punto de finalizar su estancia en el planeta Tierra echa la vista atrás, es consciente del bagaje que constituye su vida. Análogamente, la investigación presenta un sinfín de adversidades, que pueden asemejarse a las encontradas en la vida de cada uno de nosotros. Al echar la vista atrás, es en ese preciso momento cuando uno se da cuenta de ello.

Este proyecto no podría haberse llevado a cabo sin la colaboración y participación desinteresada de diferentes personas e instituciones, a las que expreso mi agradecimiento de la manera más sincera en estas líneas.

A mi director, el Dr. Manuel Pozo Rodríguez, Profesor Titular del Departamento de Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid. Su constante apoyo, comprensión, consejo y constante búsqueda de la perfección ha sido indispensable en esta empresa que es la investigación de la Tesis Doctoral.

Al Dr. Juan Antonio Martín Rubí, codirector de esta tesis Doctoral, y Jefe de los Laboratorios Generales del Instituto Geológico y Minero de España (IGME). Tuve la oportunidad de conocerle hace ya casi 20 años en Italia y su amistad, consejo, comprensión y buen humor durante el desarrollo de la Tesis Doctoral ha conseguido que mi etapa en el Instituto Geológico y Minero de España sea una de las más bonitas de mi vida.

Al Instituto Geológico y Minero de España, y en su nombre a los Directores Generales durante el periodo del 2009 al 2013 (José Pedro Calvo, Rosa de Vidania y Jorge Civis). Sin esta entidad no hubiera sido posible la realización de esta investigación. Deseo agradecer aquí también a las personas que trabajan o trabajaron en los Laboratorios Generales del IGME durante estos últimos cuatro años. Agradecer el apoyo, ánimos y la amistad que me han brindado Ana Santos, Jesús Reyes, José Melgar, Martín Fernández, Eva Bellido, Amelia Rubio, Jovita López, Mercedes Castillo, Mayte Andrés, Marta García, Paloma Navarrete, Fernando García, Esteban Corral y Ana Gimeno. Quiero agradecer especialmente a cuatro compañeros más, sin los cuales mi estancia en el IGME no hubiera sido igual y los que siempre han sido y serán mis amigos: Ester Ugarte, Begoña del Moral, Elena Fernández de Arévalo y Andrés Lira.

Quiero expresar también mi agradecimiento a las empresas que me han suministrado arcillas de manera desinteresada: MYTA S.A., INNOVARCILLA S.A., ECESA, SÜD-CHEMIE S.A. y TOLSA S.A. Así como a los Balnearios de Archena, Carabaña y Fuentes del Trampal por el suministro de aguas naturales de sus manantiales.

Además deseo agradecer la ayuda y colaboración de José Manuel Baltuille a la hora de ponerme en contacto con las empresas suministradoras de arcillas y balnearios, y a M^a Mar Corral, Francisco Maraver y Luis Ovejero por su asesoramiento en la elección de aguas de balneario.

Se agradece a los miembros del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid la realización de diversos análisis que incluyen difracción de rayos X (Noemí y Mario), análisis de infrarrojos (Pascual y Luis), análisis térmico (María José) y microscopía electrónica de barrido (Enrique).

En algún sitio algo increíble espera ser descubierto.

Carl Sagan (1934-1996)



ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
I. INTRODUCCIÓN.....	3
<i>I.1. Antecedentes sobre peloides y peloterapia</i>	<i>3</i>
<i>I.2. Aspectos toxicológicos: efecto nocivo de los elementos químicos en la salud humana</i>	<i>8</i>
I.2.1. Disponibilidad, biodisponibilidad y geodisponibilidad	11
I.2.2. Aspectos geoquímicos de elementos traza en sedimentos y suelos	12
<i>I.3. Las aguas minerales: características y composición.</i>	<i>15</i>
I.3.1. Elementos traza en aguas.....	17
<i>I.4. Materiales arcillosos.....</i>	<i>19</i>
I.4.1. Conceptos básicos: arcilla y mineral de la arcilla.....	19
I.4.2. Aspectos químicos de la interacción agua-arcilla	22
1.4.2.1. El papel de las cargas fijas y variables en la interacción agua-arcilla	22
I.4.3. Arcillas comunes y arcillas especiales.....	25
<i>I.5. Objetivos.....</i>	<i>26</i>
CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS	29
II.1. MATERIALES	31
<i>II.1.1. Materiales arcillosos.....</i>	<i>31</i>
<i>II.1.2. Aguas mineromedicinales.....</i>	<i>33</i>
II.2. MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	33
<i>II.2.1. Métodos Mineralógicos.....</i>	<i>34</i>
II.2.1.1. Difracción de rayos X	34
II.2.1.1.1. Análisis mineralógico de la muestra total y fracción arcilla	37
II.2.1.2. Espectroscopía de Absorción Infrarroja (FT-IR).....	39
II.2.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA)	40
II.2.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	41
<i>II.2.2. Métodos geoquímicos</i>	<i>42</i>
II.2.2.1. Fluorescencia de Rayos X	42
II.2.2.1.1. Análisis de elementos mayores.....	43
II.2.2.1.2. Análisis de elementos traza	43
II.2.2.2. Espectroscopia de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento inductivo (ICP-MS).....	44
II.2.2.3. Cromatografía iónica.....	45
<i>II.2.3. Métodos Físico-Químicos.....</i>	<i>46</i>
II.2.3.1. Análisis de Superficie Específica (BET)	46
II.2.3.2. Capacidad de Intercambio Catiónico	47
II.2.3.3. Plasticidad (Límites de Atterberg)	49
II.2.3.4. Análisis Granulométrico	50
CAPÍTULO III: CARACTERIZACIÓN	53
III.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ARCILLOSOS.....	55
<i>III.1.1. Caracterización de arcillas de yacimientos españoles: geodisponibilidad potencial.....</i>	<i>55</i>
III.1.1.1. Arcillas Comunes (BAI-1, BAI-2, BAI-3 CAR-1, CAR-2).....	55
III.1.1.1.1. Mineralogía	55
III.1.1.1.2. Composición química	67
III.1.1.1.3. Granulometría.....	72
III.1.1.1.4. Superficie específica (B.E.T.)	73
III.1.1.1.5. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	74
III.1.1.1.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	75

III.1.1.2. Arcilla caolinífera (POV)	75
III.1.1.2.1. Mineralogía	75
III.1.1.2.2. Composición química	79
III.1.1.2.3. Granulometría	81
III.1.1.2.4. Superficie específica (B.E.T.)	81
III.1.1.3. Bentonitas (MAG, YUN-1, YUN-2, ARC, SES, ESC, CAB-2)	82
III.1.1.3.1. Mineralogía	82
III.1.1.3.2. Composición química	100
III.1.1.3.3. Granulometría	108
III.1.1.3.4. Superficie específica (B.E.T.)	109
III.1.1.3.5. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	109
III.1.1.3.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	110
III.1.1.4. Arcillas fibrosas (MAD, VIC, CAB-1)	111
III.1.1.4.1. Mineralogía	111
III.1.1.4.2. Composición química	119
III.1.1.4.3. Granulometría	122
III.1.1.4.4. Superficie específica (B.E.T.)	123
III.1.2. Selección de muestras para los ensayos	123
III.1.2.1. Geodisponibilidad potencial de los elementos traza	123
III.1.2.1.1. Arsénico y antimonio	124
III.1.2.1.2. Plomo	124
III.1.2.1.3. Uranio	125
III.1.2.1.4. Bario	125
III.1.2.1.5. Cobalto	126
III.1.2.1.6. Níquel	126
III.1.2.1.7. Cinc	126
III.1.2.1.8. Cromo y vanadio	127
III.1.2.1.9. Cobre	127
III.1.2.1.10. Molibdeno	128
III.1.2.2. Comparación con peloides españoles y TERDAX	128
III.1.2.2.1. Arcillas Comunes	128
III.1.2.2.2. Arcilla Caolinífera	129
III.1.2.2.3. Bentonitas	129
III.1.2.2.4. Arcillas Fibrosas	130
III.1.3. Conclusiones parciales de la caracterización	131
III.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS MINERALES SINTÉTICAS Y MINERO-MEDICINALES	132
III.1.4.1. Aguas minerales sintéticas	132
III.1.4.1.1. Consideraciones iniciales	132
III.1.4.1.2. Conductividad y pH de las aguas minerales sintéticas	133
III.1.4.1.3. Análisis químico de las aguas minerales sintéticas.	134
III.1.4.2. Aguas mineromedicinales	135
III.1.4.2.1. Análisis químico de las aguas mineromedicinales	136
CAPÍTULO IV: ENSAYOS CON AGUAS MINERALES SINTÉTICAS	141
IV.1. EFECTO DEL PH INICIAL EN LA INTERACCIÓN DE AGUA CLORURADA (CLOR) Y ARCILLA (YUN-1, ARC, MAD, CAR-1, BAI-1 Y VIC)	142
IV.1.1. Procedimiento experimental	142
IV.1.2. Caracterización del extracto	143
IV.1.2.1. Composición química	143
IV.1.2.1.1. Arcilla común (BAI-1)	143
IV.1.2.1.2. Arcilla común (CAR-1)	145
IV.1.2.1.3. Bentonita dioctaédrica (ARC)	147
IV.1.2.1.4. Bentonita trioctaédrica (YUN-1)	148
IV.1.2.1.5. Palygorskita (MAD)	149

IV.1.2.1.6. Sepiolita (VIC).....	151
IV.1.2.2. Conductividad y pH.....	155
IV.1.3. Caracterización de los sólidos	157
IV.1.3.1. Arcilla Común BAI-1	157
IV.1.3.1.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET	157
IV.1.3.1.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla	159
IV.1.3.1.3. Análisis de elementos mayores del sólido	159
IV.1.3.2. Arcilla Común CAR-1	161
IV.1.3.2.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET	161
IV.1.3.2.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla	163
IV.1.3.2.3. Análisis de elementos mayores del sólido	163
IV.1.3.3. Bentonita dioctaédrica ARC.....	165
IV.1.3.3.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET	165
IV.1.3.3.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla	167
IV.1.3.3.3. Análisis de elementos mayores del sólido	167
IV.1.3.4. Bentonita trioctaédrica YUN-1.....	168
IV.1.3.4.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET	168
IV.1.3.4.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla	171
IV.1.3.4.3. Análisis de elementos mayores del sólido	171
IV.1.3.5. Palygorskita MAD	173
IV.1.3.5.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET	173
IV.1.3.5.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla	175
IV.1.3.5.3. Análisis de elementos mayores del sólido	176
IV.1.3.6. Sepiolita VIC.....	177
IV.1.3.6.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET	177
IV.1.3.6.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla	179
IV.1.3.6.3. Análisis de elementos mayores del sólido	179
IV.1.4. Síntesis y discusión parcial de resultados.....	180
IV.1.4.1. Extractos	180
IV.1.4.1.1. Arcillas comunes	181
IV.1.4.1.2. Bentonitas.....	181
IV.1.4.1.3. Arcillas fibrosas	181
IV.1.4.1.4. Comparación de movilidad máxima en los ensayos	182
IV.1.4.2. Sólidos	183
IV.1.5. Conclusiones parciales	184
IV.2. EFECTO DEL ANIÓN EN LA INTERACCIÓN DE AGUAS MINERALES SINTÉTICAS Y BENTONITAS (MAG, CAB-2, YUN-1, ARC, ESC)	185
IV.2.1. Procedimiento experimental.....	185
IV.2.2. Caracterización del extracto.....	186
IV.2.2.1. Composición química.....	186
IV.2.2.1.1. Bentonitas magnéticas (MAG)	186
IV.2.2.1.2. Bentonitas magnéticas (YUN-1).....	188
IV.2.2.1.3. Bentonitas magnéticas (CAB-2)	190
IV.2.2.1.4. Bentonita aluminica (ARC)	192
IV.2.2.1.5. Bentonita aluminica (ESC).....	194
IV.2.2.2. Conductividad y pH.....	195
IV.2.3. Aspectos mineralógicos, superficie específica BET y granulometría	196
IV.2.3.1. Mineralogía total	196
IV.2.3.2. Mineralogía de la fracción arcillosa	203
IV.2.3.2.1. Bentonitas magnéticas (MAG).....	203
IV.2.3.2.2. Bentonitas magnéticas (YUN-1).....	204
IV.2.3.2.3. Bentonitas magnéticas (CAB-2)	204
IV.2.3.2.4. Bentonitas aluminicas (ARC).....	205
IV.2.3.2.5. Bentonitas aluminicas (ESC).....	206

V.2.3.3. Superficie específica (B.E.T)	207
IV.2.3.3.1. Bentonitas magnéticas (MAG)	207
IV.2.3.3.2. Bentonitas magnéticas (YUN-1)	208
IV.2.3.3.3. Bentonitas magnéticas (CAB-2)	208
IV.2.3.3.4. Bentonitas alumínicas (ARC)	208
IV.2.3.3.5. Bentonitas alumínicas (ESC)	208
IV.2.3.4. <i>Análisis granulométrico</i>	209
IV.2.3.4.1. Bentonitas magnéticas (MAG)	209
IV.2.3.4.2. Bentonitas magnéticas (YUN-1)	210
IV.2.3.4.3. Bentonitas magnéticas (CAB-2)	211
IV.2.3.4.4. Bentonitas alumínicas (ARC)	212
IV.2.3.4.5. Bentonitas alumínicas (ESC)	213
IV.2.4. <i>Síntesis y discusión parcial de resultados</i>	214
IV.2.4.1. Extractos	214
IV.2.4.2. Sólidos	215
IV.2.4.2.1. Bentonitas magnéticas	215
IV.2.4.2.2. Bentonitas alumínicas	218
IV.2.4.3. Comparación de movilidad máxima en los ensayos	220
IV.2.5. <i>Conclusiones parciales</i>	221
CAPÍTULO V: ENSAYOS CON AGUAS MINEROMEDICINALES	223
V.1. EFECTO DEL TIEMPO DE INTERACCIÓN ENTRE EL AGUA MINEROMEDICINAL Y LA ARCILLA (YUN-2, CAR-2)	225
V.1.1. <i>Procedimiento experimental</i>	225
V.1.2. <i>YUN-2 / Archena</i>	226
V.1.2.1. Caracterización del Extracto	226
V.1.2.1.1. Composición química	226
V.1.2.1.2. Análisis de aniones	227
V.1.2.1.3. Conductividad y pH	228
V.1.2.2. Caracterización del Sólido	229
V.1.2.2.1. Mineralogía	229
V.1.2.2.2. Análisis de elementos mayores	232
V.1.2.2.3. Análisis de elementos traza	233
V.1.3. <i>YUN-2 / Carabaña</i>	234
V.1.3.1. Caracterización del Extracto	234
V.1.3.1.1. Composición química	234
V.1.3.1.2. Análisis de aniones	235
V.1.3.1.3. Conductividad y pH	236
V.1.3.2. Caracterización del Sólido	237
V.1.3.2.1. Mineralogía	237
V.1.3.2.2. Análisis de elementos mayores	240
V.1.3.2.3. Análisis de elementos traza	241
V.1.4. <i>YUN-2 / Fuentes del Trampal</i>	242
V.1.4.1. Caracterización del Extracto	242
V.1.4.1.1. Composición química	242
V.1.4.1.2. Análisis de aniones	243
V.1.4.1.3. Conductividad y pH	244
V.1.4.2. Caracterización del Sólido	245
V.1.4.2.1. Mineralogía	245
V.1.4.2.2. Análisis de elementos mayores	248
V.1.4.2.3. Análisis de elementos traza	249
V.1.5. <i>CAR-2 / Archena</i>	250
V.1.5.1. Caracterización del Extracto	250
V.1.5.1.1. Composición química	250
V.1.5.1.2. Análisis de aniones	251

V.1.5.1.3. Conductividad y pH	252
V.1.5.2. Caracterización del Sólido.....	253
V.1.5.2.1. Mineralogía.....	253
V.1.5.2.2. Análisis de elementos mayores	256
V.1.5.2.3. Análisis de elementos traza	257
V.1.6. CAR-2 / Carabaña.....	258
V.1.6.1. Caracterización del Extracto	258
V.1.6.1.1. Composición química.....	258
V.1.6.1.2. Análisis de aniones.....	259
V.1.6.1.3. Conductividad y pH	260
V.1.6.2. Caracterización del Sólido.....	260
V.1.6.2.1. Mineralogía.....	260
V.1.6.2.2. Análisis de elementos mayores	264
V.1.6.2.3. Análisis de elementos traza	264
V.1.7. CAR-2 / Fuentes del Trampal.....	265
V.1.7.1. Caracterización del Extracto	265
V.1.7.1.1. Composición química.....	265
V.1.7.1.2. Análisis de aniones.....	267
V.1.7.1.3. Conductividad y pH	267
V.1.7.2. Caracterización del Sólido.....	268
V.1.7.2.1. Mineralogía.....	268
V.1.7.2.2. Análisis de elementos mayores	271
V.1.7.2.3. Análisis de elementos traza	272
V.1.8. Variación de algunas propiedades físicas y fisicoquímicas	273
V.1.8.1. Bentonita YUN-2/ Archena	273
V.1.8.2. Bentonita YUN-2/ Carabaña	277
V.1.8.3. Bentonita YUN-2/ Fuentes del Trampal	281
V.1.8.4. Arcilla común CAR-2/ Archena.....	285
V.1.8.5. Arcilla común CAR-2/ Carabaña.....	289
V.1.8.6. Arcilla común CAR-2/ Fuentes del Trampal	293
V.1.9. Síntesis y discusión de resultados.....	297
V.1.9.1. Efecto del tipo de agua	297
V.1.9.2. Movilidad elemental en los extractos.....	298
V.1.9.2.1. Bentonita YUN-2	298
V.1.9.2.2. Arcilla común CAR-2	300
V.1.9.3. Modificaciones en la fase sólida	301
V.1.9.4. Comparación de concentración máxima en los ensayos	302
V.1.10. Conclusiones parciales	303
V.2. EFECTO DE LA RELACIÓN SÓLIDO/LÍQUIDO EN LA INTERACCIÓN ENTRE EL AGUA MINEROMEDICINAL Y LA ARCILLA (CAR-2, YUN-2).....	304
V.2.1. Procedimiento experimental	304
V.2.2. Bentonita YUN-2 / Aguas minerales.....	305
V.2.2.1. YUN-2 / Archena	305
V.2.2.1.1. Caracterización de extractos.....	305
V.2.2.1.2. Caracterización del sólido	307
V.2.2.2. YUN-2 / Carabaña	312
V.2.2.2.1. Caracterización de extractos.....	312
V.2.2.2.2. Caracterización del sólido	313
V.2.2.3. YUN-2 / Fuentes del Trampal.....	318
V.2.2.3.1. Caracterización de extractos.....	318
V.2.2.3.2. Caracterización del sólido	320
V.2.2.4. Comparación de valores máximos en extractos para los ensayos con la bentonita YUN-2.....	324
V.2.3. Arcilla común CAR-2 / Aguas minerales.....	325
V.2.3.1. CAR-2 / Archena.....	325

V.2.3.1.1. Caracterización de extractos.....	325
V.2.3.1.2. Caracterización del sólido	327
V.2.3.2. CAR-2 / Carabaña.....	331
V.2.3.2.1. Caracterización de extractos.....	331
V.2.3.2.2. Caracterización del sólido	333
V.2.3.3. CAR-2 / Fuentes del Trampal	338
V.2.3.3.1. Caracterización de extractos.....	338
V.2.3.3.2. Caracterización del sólido	339
V.2.3.4. Comparación de valores máximos en extractos para los ensayos con arcilla común CAR-2	344
V.2.4. <i>Síntesis y discusión parcial de resultados</i>	344
V.2.4.1. Extractos	345
V.2.4.1.1. YUN-2 con agua de Archena	345
V.2.4.1.2. YUN-2 con agua de Carabaña	346
V.2.4.1.3. YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal	347
V.2.4.1.4. CAR-2 con agua de Archena	348
V.2.4.1.5. CAR-2 con agua de Carabaña	349
V.2.4.1.6. CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal	350
V.2.4.2. Sólidos	351
V.2.4.2.1. YUN-2 con aguas de Archena.....	351
V.2.4.2.2. YUN-2 con aguas de Carabaña	351
V.2.4.2.3. YUN-2 con aguas de Fuentes del Trampal	352
V.2.4.2.4. CAR-2 con aguas de Archena	352
V.2.4.2.5. CAR-2 con aguas de Carabaña	352
V.2.4.2.6. CAR-2 con aguas de Fuentes del Trampal.....	352
V.2.5. <i>Conclusiones parciales</i>	352
V.3. CONSIDERACIONES GEOQUÍMICAS	353
CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN	357
VI.1. CONCENTRACIÓN MÁXIMA EN EXTRACTOS	359
VI.2. GEODISPONIBILIDAD EFICAZ DE LOS ELEMENTOS TRAZA Y TOXICIDAD POTENCIAL	362
VI.2.1. <i>Aluminio</i>	363
VI.2.2. <i>Bario</i>	365
VI.2.3. <i>Arsénico</i>	367
VI.2.4. <i>Antimonio</i>	370
VI.2.5. <i>Plomo</i>	371
VI.2.6. <i>Uranio</i>	373
VI.2.7. <i>Cobalto</i>	375
VI.2.8. <i>Níquel</i>	377
VI.2.9. <i>Cobre</i>	379
VI.2.10. <i>Zinc</i>	380
VI.2.11. <i>Cromo</i>	382
VI.2.12. <i>Molibdeno</i>	384
VI.2.13. <i>Hierro</i>	386
VI.2.14. <i>Manganeso</i>	387
CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES	391
CAPÍTULO VIII: REFERENCIAS.....	399

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

I. Introducción

La presente Tesis Doctoral queda enmarcada dentro del programa de doctorado de "Ciencias de la Tierra y Medio Ambiente" de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid.

La investigación ha sido financiada mediante una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) en el Instituto Geológico y Minero de España (IGME), concedida en 2009, para realizar una Tesis Doctoral sobre la interacción entre materiales arcillosos y aguas minerales en la preparación de peloides y el riesgo potencial para la salud humana. Esta temática, presenta un especial interés puesto que la Peloterapia es una aplicación médica emergente, relativamente joven, existiendo pocos estudios que analicen las interacciones químicas entre las arcillas y las aguas empleadas en la preparación de peloides.

I.1. Antecedentes sobre peloides y peloterapia

La aplicación de barros con fines terapéuticos, también denominada Peloterapia, ha generado un gran interés en la Comunidad Científica Internacional, sobre todo en los últimos años. Su utilización conlleva importantes implicaciones económicas al ser una terapia en auge en las instalaciones balnearias, talasos y spas. Las investigaciones en este campo pluridisciplinar han dado lugar a tres reuniones científicas internacionales (I, II y III Reunión Iberoamericana de Peloides) celebradas en Baiona, Lanjarón e Islas Azores en los años 2008, 2010 y 2013, respectivamente. En estos eventos han participado activamente científicos de diversas disciplinas incluyendo geólogos, médicos, físicos, químicos y biólogos. En España existe desde 2009 la Sociedad Española de Peloides Termales (SEPETER) que se encarga de canalizar la organización de congresos y de actividades relacionadas con esta temática.

Haciendo un poco de historia, ya durante la antigüedad la mezcla de minerales y agua se empleaba como remedio para curación y/o como agente cosmético (Bender et al, 2005; Carretero et al., 2006; Carretero y Pozo, 2007). Los balnearios como tales, surgieron en la época Griega y Romana, siendo los griegos los que emplearon las llamadas prácticas hidroterápicas y los barros en tratamientos de enfermedades por primera vez (Tateo y Summa, 2007; Carretero y Pozo, 2007). El auge de los balnearios tiene lugar en los años 20 del siglo pasado, cuando se pone de moda de mano de la aristocracia, burguesía y clase política de la época. En la actualidad vuelve a haber un repunte de usuarios de balnearios que buscan terapia y relax. Los barros que se emplean en los balnearios están constituidos principalmente por arcillas, aunque en países del norte de Europa se emplea con frecuencia la turba o mezclas de turba y arcilla.

Las arcillas en balnearios pueden emplearse de diversa forma: como geoterapia, consistente en mezclar arcilla con agua (normal o mineromedicinal) y su aplicación posterior al paciente; como peloterapia (figura 1.1), donde la arcilla se mezcla con agua de mar, lago salado o agua mineromedicinal y se somete a un periodo de maduración determinado que puede variar desde días hasta años y su posterior aplicación al paciente; y los parafangos que son mezclas de arcilla y parafina (Carretero y Pozo, 2007). Las dos primeras suelen emplearse como cataplasmas, mascarillas faciales o baños de arcilla tanto en frío como en caliente, mientras que los parafangos, al contener parafinas, sólo se aplican en forma de cataplasma caliente.



Figura 1. 1. Aspecto de un peloide preparado en balneario.

La definición de "peloide" ha sufrido modificaciones a lo largo de los años (Lewis, 1933; Massy et al, 1949; Pisani, 1949 y 1951; Rambaud, 1989; Veniale et al, 2007). Hasta hace poco tiempo, se definían los peloides como pastas compuestas por mezclas de diversos materiales de grano fino (principalmente arcillas y/o materiales orgánicos, pero también barros de azufre) y agua mineromedicinal, de mar o lago salado, que necesitaban de un periodo de contacto entre ambas fases, denominado maduración (figura 1.2).

Recientemente, Gomes et al. (2013) han propuesto una nueva definición actualizada para el término peloide:

"Un peloide es un barro o dispersión arcillosa que después de maduración presenta propiedades curativas y/o cosméticas, compuesto por una mezcla compleja de materiales naturales de grano fino de origen biológico y/o geológico, agua mineral o de mar, y compuestos orgánicos procedentes de la actividad metabólica biológica"

El proceso de maduración tiene una duración variable oscilando entre varios días y seis meses (Galzigna, 1996; Galzigna, 1998); aunque, otros autores han descrito procesos de maduración que pueden llegar hasta los dos años (Veniale et al., 2004). Durante el proceso de maduración se desarrollan diversas sustancias orgánicas, consecuencia de la actividad biológica de la flora y de los microorganismos presentes, entre ellos destaca los sulfoglicolípidos por sus propiedades antiinflamatorias (Galzigna et al., 1995; Galzigna et al., 1996; Galzigna et al., 1998; Tolomio et al., 1999; Giacomino et al., 2007). Las características descritas podrían coincidir con la de un sedimento depositado en un medio actual, donde el material arcilloso está en contacto con un agua de mayor o menor mineralización, y en donde se desarrollan compuestos orgánicos como resultado de la actividad biológica, sin embargo en el peloide el carácter diferencial se lo confiere sus propiedades terapéuticas.

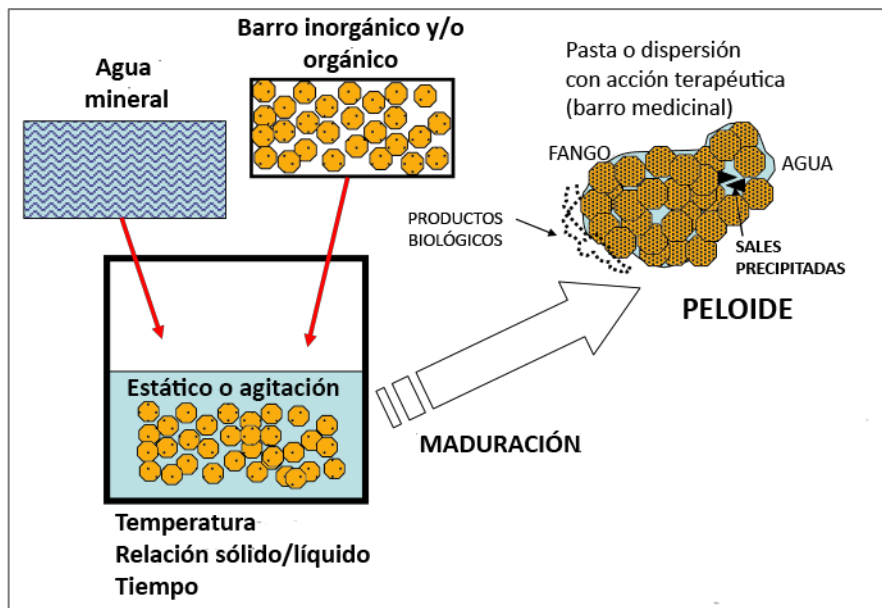


Figura 1. 2. Esquema simplificado de formación de un peloide.

El papel jugado por los microorganismos en el efecto terapéutico de los peloides es fundamental como pone de manifiesto las evidencias de su presencia en numerosos balnearios (Ej. baregina, sulfuraria). Así en algunos centros termales de reconocido prestigio como el de Dax (Francia) las cianobacterias se cultivan y se añaden al material limo-arcilloso para realizar la maduración con resultados óptimos (figura 1.3). El peloide de este balneario destaca por sus propiedades beneficiosas en procesos reumatológicos (mejorando la movilidad, disminuyendo los dolores y contracciones musculares), flebológicos (reabsorbiendo más rápidamente edemas y tratando las dermatitis) y fibromiálgicos (disminuyendo los dolores asociados a esta *enfermedad*), mejorando la calidad de vida y la disminución del empleo de fármacos por parte del paciente.



Figura 1. 3. Barro de DAX (izquierda) y las cianobacterias cultivadas (derecha).

Una revisión actualizada sobre peloides y peloterapia incluyendo un glosario de términos se recoge en Gomes et al. (2013), en este trabajo se establecen las diferencias entre peloides naturales y aquellos elaborados artificialmente, así como una clasificación de peloides en función de su origen, composición y aplicaciones (figura 1.4).

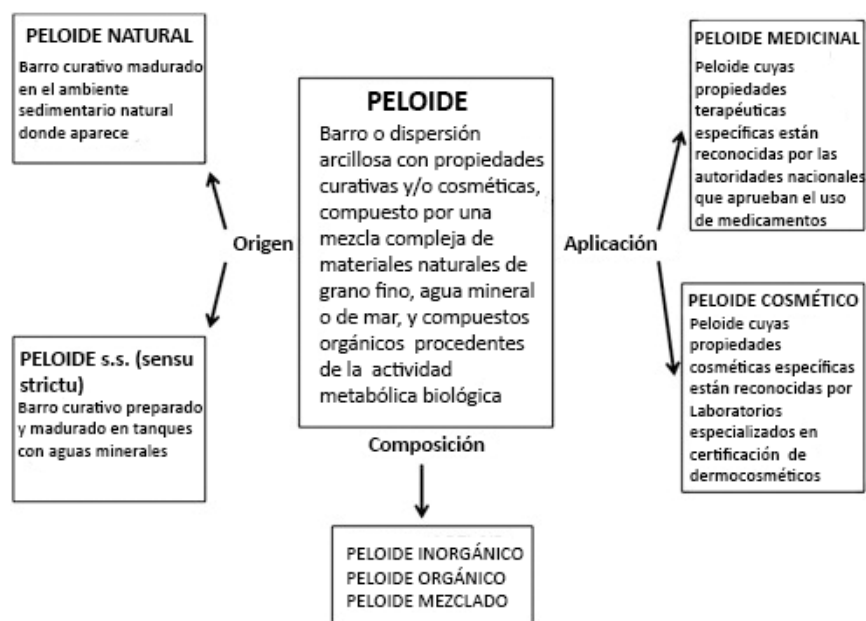


Figura 1. 4. Clasificación de peloides en función de su origen, composición y aplicación (modificado de Gomes et al., 2013).

Aunque los peloides pueden ser naturales (Ej. fangos del Mar Muerto, barros de Copahue), lo más frecuente es que su elaboración sea artificial (peloide s.s.), optimizándose las cualidades necesarias para que ejerzan mejor su función, como pueden ser la composición de la fase líquida y sólida, su adecuada proporción y el procedimiento de maduración. Además es importante una granulometría adecuada para obtener buenas propiedades reológicas y de adsorción, untuosidad y suavidad, y especialmente un comportamiento térmico adecuado. Finalmente el contenido microbiológico y su tipo, junto al contenido en elementos traza en el peloide son factores a tener en cuenta por su posible repercusión en la salud humana. Diversos estudios han tenido como objetivo la búsqueda o potenciación de propiedades físicas y físico-químicas, que complementen la acción terapéutica del peloide (Summa y Tateo, 1998; Cara et al. 2000; Carretero et al. 2006, 2007; Legido et al. 2007; Gámiz et al. 2009, Fernández-González et al. 2013). En la actualidad todavía no existen unas normas específicas que tengan que cumplir los barros terapéuticos, aunque existen ciertas recomendaciones al respecto (Setti et al. 2004; Carretero et al. 2006; Veniale et al. 2007).

El proceso de maduración de los peloides depende de diversos factores, entre ellos el agua y las arcillas iniciales, la agitación (continua, discontinua, en estanqueidad), temperatura, tiempo, y las condiciones de la mezcla arcilla-agua (Veniale et al. 2004, 2007; Carretero et al. 2007). Independientemente del proceso de maduración seguido, los peloides deben presentar algunas propiedades comunes que son las deseables para su aplicación en Peloterapia (Carretero y Pozo, 2007; Pozo, 2008).

Las principales propiedades son las siguientes:

1. *Buena plasticidad y adhesividad*, necesaria para que se pueda moldear, fijar y retirar de la zona de aplicación.
2. *Baja abrasividad*, formada por minerales de baja dureza, provocando un efecto placentero cuando se aplican, no lastimando la piel.
3. *Alta capacidad de intercambio catiónico*, para así poder retirar de la interfase generada (sudoración) los elementos tóxicos y nocivos; y a su vez suministrar otros elementos que sean beneficiosos para el organismo.

4. *Baja tasa de enfriamiento*, de manera que sean capaces de retener el calor y así prolongar su tiempo de aplicación cutánea, en los tratamientos termoterápicos.
5. *Bajo contenido en elementos tóxicos o potencialmente tóxicos* que puedan ser transferidos al organismo a través de la piel.

Las características descritas justifican la necesidad de realizar la maduración con materiales de grano fino arcilloso (predominio de tamaño de partícula inferior a 2 μm) o limo-arcilloso (< 63 μm), ya que el tamaño de grano juega un papel importante en las reacciones de superficie responsables de las propiedades sorcitivas (absorción, adsorción), y de intercambio catiónico que llega a adquirir el peloide tras su maduración. En este sentido y debido no solo al pequeño tamaño y forma de sus partículas sino también a sus características composicionales, motiva que las arcillas, formadas principalmente por filosilicatos de tamaño inferior a 2 μm , constituyan el principal soporte mineral que tras su maduración con el agua seleccionada originará el peloide. Si bien es cierto que las características anteriormente mencionadas (especialmente el efecto térmico) favorecen la aplicación terapéutica de los peloides, hay que tener también en cuenta las características del agua empleada. En este sentido un estudio reciente de peloides de balnearios españoles ha puesto de manifiesto que el efecto terapéutico puede ser eficaz empleando peloides elaborados con arcillas de distinta composición (Pozo et al. 2013). Esto explica la gran variedad composicional desde el punto de vista mineralógico de los peloides empleados en balnearios y spas a nivel mundial. Indicando que además del material arcilloso empleado, el tipo de agua y el desarrollo de componentes biogénicos son los responsables de la utilidad en aplicaciones médicas de los peloides.

Las características geoquímicas del peloide resultante estarán controladas principalmente por la fase sólida, así la identificación y cuantificación de elementos nocivos en las materias primas arcillosas empleadas es especialmente relevante por sus posibles consecuencias en la salud humana (Carretero et al. 2006; Carretero y Pozo, 2007; Pozo y Carretero, 2008; Pozo et al. 2009; Pozo et al. 2010a, b y c; Pozo et al., 2011a y b). La importancia de la composición química de las arcillas empleadas con fines curativos, bien sea por vía tópica o ingestión, ha sido enfatizada en una detallada revisión por Tateo et al. (2007). Evidentemente cuando se emplean aguas de alta mineralización (>1,5 g/l de residuo seco) se hace necesario también el control geoquímico de las aguas y del peloide resultante, debido a los fenómenos de intercambio catiónico y de precipitación de sales, ausentes en el material sólido inicial.

El peloide puede contener en su composición química (en el agua o en la arcilla) elementos claramente nocivos para la salud, también puede contener elementos traza esenciales o potencialmente tóxicos según su concentración, es el caso de la mayoría de los denominados metales pesados. Aunque es posible que la mayoría de estos elementos no se encuentren en fases minerales biodisponibles, existe la posibilidad de que pudieran ser liberados durante la aplicación del peloide y, unidos a la posible formación de compuestos orgánicos durante la fase de maduración, formar compuestos órgano-metálicos que penetren más fácilmente en el organismo, ya que la aplicación del peloide por vía tópica (y generalmente en caliente) origina una interfase entre el peloide y la piel, donde el sudor juega un papel importante (figura 1.5). Los elementos potencialmente tóxicos presentes que se puedan haber retenido en el peloide durante su maduración, podrían pasar a la piel y al torrente sanguíneo, teniendo en cuenta que el 90% del exudado se reabsorbe en la piel. Además, muchas aguas minero-medicinales empleadas en balnearios presentan radiactividad, lo que puede dotar al peloide madurado de esa característica.

Los elementos radiactivos de interés terapéutico (siempre y cuando no se presenten en contenidos muy elevados) son los isótopos uranio-radio, uranio-actinio y torio (Carretero y Pozo, 2007).

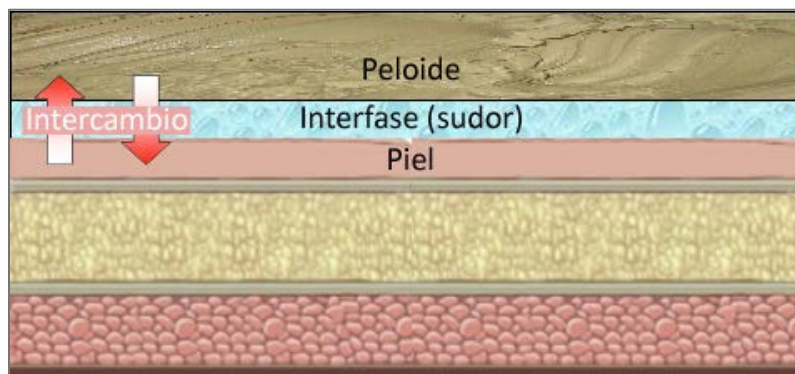


Figura 1. 5. Esquema de la interacción peloide-piel y la generación de la interfase (sudor).

Se hace pues necesario un control riguroso de la disponibilidad de elementos traza potencialmente tóxicos en los materiales empleados cuando se diseña la preparación de peloides. Diversos autores han realizado estudios de movilidad de elementos traza (Tateo et al., 2001; Tateo y Summa, 2006; Tateo et al., 2007; Carretero et al., 2010). Como se ha visto previamente, en la elaboración de un peloide el componente principal, donde pueden acumularse los elementos anteriormente mencionados, es en la fase sólida, es decir en los minerales constituyentes de las arcillas o arcillas limosas, pero evidentemente también en la fase fluida asociada cuya composición es el resultado de la interacción entre el material arcilloso inicial y el agua mineral empleada. Aunque las aplicaciones en peloterapia son tópicas no puede descartarse la ingestión accidental de la fase fluida por lo que su estudio se hace necesario cuando se quiere llevar un control riguroso de la acción del peloide sobre la salud humana.

I.2. Aspectos toxicológicos: efecto nocivo de los elementos químicos en la salud humana

La toxicidad de un elemento o compuesto químico es la capacidad que tiene ese material para afectar adversamente alguna función biológica (Galán y Romero, 2008). Desde el punto de vista inorgánico, y en relación con el medio ambiente destacan los metales y metaloides pesados. Estos "elementos pesados", incluyen una serie de metales y metaloides que muestran como rasgos comunes ciertas propiedades metálicas y una densidad superior a 6 g/cm^3 , además de compartir la característica fundamental que determina el hecho de su estudio: su potencial tóxico. No obstante, muchos juegan un doble papel a nivel fisiológico, ya que algunos son indispensables para la vida y se les denomina esenciales, mientras que otros pueden ser tóxicos, dependiendo de la dosis (Soria et al., 1995). Ciertamente, a dosis alta, todos son tóxicos. El término "elementos pesados" no incluye a algunos elementos químicos con gran capacidad tóxica para el hombre que deben ser también considerados (Repetto et al., 2000). La figura 1.6 muestra los elementos esenciales, tóxicos y tóxicos/esenciales en la tabla periódica de los elementos (Gomes y Silva, 2007).

Figura 1. 6. Tabla periódica con los elementos tóxicos y esenciales. Los elementos marcados en dos colores son tóxicos/esenciales.

Tabla 1. 1. Relación de elementos traza esenciales y no esenciales para el ser humano (Galán y Romero, 2008).

*. Entre paréntesis los que pueden ser esenciales.

9

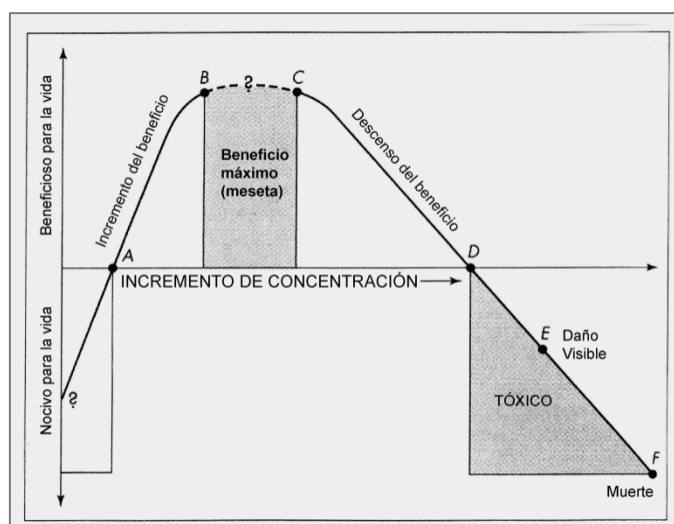


Figura 1. 7. Curva de niveles beneficiosos y tóxicos para elementos potencialmente tóxicos (Carretero y Pozo, 2007).

Cuando un elemento esencial se encuentra por debajo del nivel necesario para el organismo (curva por debajo del punto A), se produce una carencia de dicho elemento esencial que es nocivo para la vida. Sin embargo según aumenta la concentración se produce un beneficio en el organismo que es máximo al llegar a la zona de meseta (entre B y C). Si la concentración del elemento esencial continúa aumentando se produce un descenso del beneficio por exceso de concentración (D) hasta llegar a niveles de toxicidad (tramo D-E-F). El punto E indica un nivel de concentración en el que los daños acaecidos en el organismo son visibles y el punto F indica la muerte del organismo a causa del exceso de toxicidad de ese elemento. Por ello, la terminología correcta es la de "potencialmente tóxico". Una característica de los metales es que no son metabolizables y por tanto se acumulan originando efectos crónicos. De hecho, en el cuerpo humano la cantidad total de metales presentes va incrementándose con la edad. (Repetto et al., 2000). La tabla 1.2 muestra los efectos de la deficiencia de algunos elementos traza y su correspondiente efecto tóxico (Kabata-Pendias y Pendias, 2001, Fraga, 2005; Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007; Carretero y Pozo, 2007).

Tabla 1. 2. Deficiencias y efectos tóxicos (exceso) de algunos elementos tóxicos y tóxicos/esenciales en la salud humana.

Elemento	Deficiencia	Efecto Tóxico
<i>Cromo (Cr)</i>	Arterioesclerosis, trastornos de la glucosa, hiperlipidemia.	Necrosis renal, lesiones en la piel, edema pulmonar, degradación de la mucosa intestinal, cáncer de pulmón.
<i>Cobre (Cu)</i>	Anemia, despigmentación, pérdida de elasticidad arterial, reducción del crecimiento (enanismo), deterioro de tejidos.	Desórdenes del metabolismo del Cu (enfermedad de Wilson), cirrosis hepática, hemolisis, hiperglucemia.
<i>Flúor (F)</i>	Osteoporosis potencial, caída de dientes, retardo en el crecimiento.	Fluorosis dental (moteado), posible fluorosis esquelética.
<i>Hierro (Fe)</i>	Anemia.	Irritación gastrointestinal, hemocromatosis, siderosis, fallo cardíaco.

Tabla 1.2 (continuación). Deficiencias y efectos tóxicos (exceso) de algunos elementos tóxicos y tóxicos/esenciales en la salud humana.

Elemento	Deficiencia	Efecto Tóxico
<i>Magnesio (Mg)</i>	Desequilibrio electrolítico de Ca y K, disfunción en las gónadas, malformaciones esqueléticas, convulsiones.	Debilidad muscular, ataxia
<i>Fósforo (P)</i>	Debilidad, dolor óseo, raquitismo	Daño renal y hepático.
<i>Potasio (K)</i>	Hipokalemia, debilidad muscular.	Diarrea, neurotoxicidad
<i>Zinc (Zn)</i>	Falta de apetito, anorexia, reducción del crecimiento (enanismo), acrodermatitis enteropática, retraso en el crecimiento de las gónadas, afecciones de queratosis, efectos teratogénicos.	Irritabilidad, náuseas, fiebre metálica, diarrea, anemia, lesiones tisulares.
<i>Cobalto (Co)</i>	Anemia, enfermedad del hígado blanco, anorexia	Fallos cardíacos, defectos óseos, exceso de hematíes (policitemia).
<i>Selenio (Se)</i>	Necrosis del hígado, distrofias musculares, miopatía cardíaca, osteoartropatía, fallos en membrana.	Selenosis, daños en el hígado y riñones, toxicidad fetal, cáncer.
<i>Arsénico (As)</i>	No afecta	Desorden variable del sistema nervioso, fallo hepático, fallo del riñón, distresia del tracto intestinal, anemia, cáncer de piel.
<i>Plomo (Pb)</i>	No afecta	Desorden del sistema nervioso, efectos hematológicos, enfermedades del riñón, distresia del tracto intestinal, hipertensión.

I.2.1. Disponibilidad, biodisponibilidad y geodisponibilidad

Se define el concepto de *disponibilidad* como la posibilidad de que un elemento o sustancia (contaminante o no) quede libre y pase a disolución en un medio. La *biodisponibilidad* es el grado de libertad en el que se encuentra un elemento o compuesto de una fuente potencial para ser capturado por un organismo, sea por adsorción o por ingestión (Newman y Jagoe, 1994). Se puede definir como la fracción o porcentaje de dosis de una sustancia administrada, que el organismo absorbe, existiendo la presencia de un máximo eficaz de la curva de nivel plasmático y un grado de liberación o absorción adecuado (Carretero y Pozo, 2007).

La disponibilidad de elementos de materiales naturales se denomina geodisponibilidad (Smith et al., 1999), y se define como: "la porción de elementos químicos o contenido total en un compuesto de un material terrestre que puede ser liberado a la biosfera de manera superficial o cuasi-superficial a través de procesos mecánicos, químicos o biológicos". En el presente trabajo de tesis se diferencia entre geodisponibilidad potencial y eficaz. El contenido total de un determinado elemento sería la geodisponibilidad potencial que es única para el material considerado. La

geodisponibilidad eficaz de ese mismo elemento es la cantidad que puede ser liberada y que por lo tanto puede variar según las condiciones y el proceso actuante.

La geodisponibilidad de un elemento químico o de un compuesto está referida a la susceptibilidad y disponibilidad de sus fases minerales presentes, a las reacciones de alteración y a la erosión. Típicamente los contaminantes encontrados en los suelos suelen ser elementos tóxicos (Pb, Cd, Zn, Cu, As y Se). Además, el Al, Hg o As pueden movilizarse desde los minerales presentes en suelos y rocas por acción, por ejemplo, de la lluvia ácida, definida por la EPA como precipitaciones cuyo pH es inferior a 5.6. El Al asimismo puede movilizarse en lagos salados alcalinos, aumentando los niveles de concentración que suelen ser inferiores a 0,1 µg/g hasta valores de 1 µg/g considerándose una concentración tóxica (Gomes y Silva, 2006).

I.2.2. Aspectos geoquímicos de elementos traza en sedimentos y suelos

En la superficie terrestre los sedimentos, suelos y rocas presentan elementos traza en diversa proporción. La tabla 1.3 recoge el rango y valores medios (en µg/g) de algunos elementos traza en diversas litologías de la corteza terrestre. La fracción inferior a 2 µm en sedimentos y suelos se compone principalmente de minerales de la arcilla. Kabata-Pendias y Mukherjee (2007) han indicado una correlación entre el contenido de la fracción arcilla y los contenidos de elementos traza. La figura 1.8 muestra el grado de relación anteriormente indicado.

Tabla 1.3. Rango y valor medio de algunos elementos traza en diversas litologías de la corteza terrestre (Carretero y Pozo, 2007). Rangos y valor medio () en µg/g.

LITOLOGÍA	Cd	Cr	Cu	F	Pb	Mo	Se	Zn
Magmática ultrabásica	0-0,02 (0,05)	1000-3400 (1800)	2-100 (15)	-	(1)	(0,3)	(0,05)	(40)
Magmática basáltica	0,006-0,6 (0,2)	40-600 (220)	30-160 (90)	20-1060 (360)	2-18 (6)	0,9-7 (1,5)	(0,05)	48-240 (110)
Magmática granítica	0,003-0,18 (0,15)	2-90 (20)	4-30 (15)	20-2700 (870)	6-30 (18)	1-6 (1,4)	(0,05)	5-140 (40)
Lutitas y arcillas	0-11 (1,4)	30-590 (120)	18-120 (50)	10-7600 (800)	16-50 (20)	(2,6)	(0,6)	18-180 (90)
Lutitas carbonosas	0,3-8,4 (1,0)	20-200 (70)	20-200 (70)	-	7-150 (20)	1-300 (10)	-	34-1500 (100)
Calizas	(0,05)	(10)	(4)	0-1200 (220)	(9)	(0,4)	(0,08)	(20)
Areniscas	(0,05)	(35)	(2)	10-880 (180)	1-31 (7)	(0,2)	(0,05)	2-41 (16)
Fosforitas	0-170 (30)	30-3000 (300)	10-100 (30)	24000-41500 (31000)	10-30 (10)	3-300 (30)	1-100 (18)	20-300 (50)
Carbón (ceniza)	(2)	10-1000 (20)	2-40 (15)	40-480 (80)	2-50 (15)	0,2-16 (5)	0,4-3,9 (2)	7-108 (50)

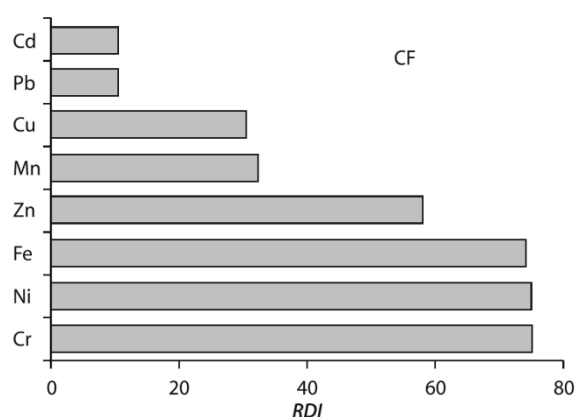


Figura 1. 8. Índice de distribución relativa (RDI) de las relaciones estadísticamente significativas entre los metales traza y el contenido de la fracción arcilla (CF) en suelos minerales, al 99% de nivel de confianza. (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Del anterior gráfico se deduce que Zn, Fe, Ni y Cr son los elementos traza que presentan una mayor correlación con la fracción arcilla. Las tablas 1.4 y 1.5 recogen los valores medios de algunos elementos traza constituyentes de suelos superficiales. Se puede observar que en suelos superficiales los elementos traza que se presentan en mayor concentración son Mn, Ba, V, Zn y Cr, lo que es especialmente acusado en el suelo arcilloso prototipo.

Tabla 1. 3. Valores medios mundiales de algunos elementos traza constituyentes de suelos superficiales (mg·kg⁻¹) (Kabata-Pendias y Pendias, 1999 y 2001).

	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo
VMM	0,10	4,70	1,10	6,90	42,00	14,00	0,10	418,00	1,80
	Ni	Pb	Sb	Tl	V	Zn	Ba	Se	
VMM	18,00	25,00	0,62	0,60	60,00	62,00	362,00	0,70	

VMM. Valor medio mundial

Tabla 1. 4. Valores medios (mg·kg⁻¹) de contenido de algunos elementos traza en un suelo arcilloso tipo (>20% de fracción arcilla <0.02 mm)(Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo
VM	-	8,40	0,45	10,00	51,00	23,00	0,10	525,00	2,80
	Ni	Pb	Sb	Tl	V	Zn	Ba	Se	
VM	26,00	28,00	-	-	76,00	60,00	520,00	0,34	

VM. Valor medio

La tabla 1.6 muestra la concentración máxima aceptable y el nivel de toxicidad en µg/g de elementos traza en suelos (RD 1310/1990 BOE. 262; Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Galán, 2003). De acuerdo con esta tabla, concentraciones que se encuentren dentro del rango de concentración máxima aceptable, no implican niveles de toxicidad que no sean tolerados por el ser humano.

Tabla 1. 5. Concentraciones máximas aceptables y toxicidad (fitotoxicidad) de algunos elementos traza en suelos.

Elemento	Concentración Máxima Aceptable (µg/g)	Toxicidad (µg/g)
As	15-50	50
Co	(20-50)*	
Cr	50-150	500
Cu	(50-210)*	100-200**
Ni	(30-112)*	50-200**
Pb	(50-500)*	100-1000**
Zn	(150-450)*	300-600**

*En función del pH del suelo, ** En función del país considerado

No obstante, si se supera el valor umbral de toxicidad, dichos elementos pueden ser peligrosos para el ser humano en función de su biodisponibilidad. Mediante estos niveles puede identificarse si un material es o no potencialmente peligroso en su ingestión o incluso en su empleo tópico, como es el caso de los peloides.

Otros valores de concentración son los recogidos en la tabla 1.7, que recoge los niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid (BOCM Orden 2770/2006 modificado por Orden 761/2007), más restrictivos que los mencionados previamente. Los valores VR90 hacen referencia al percentil 90 de la media de valores de referencia (de Miguel et al, 2002). Cabe destacar, que los autores de estos niveles de referencia indican *se han confeccionado desde una óptica muy conservadora, entresacando el valor más bajo de los determinados en cada unidad tipo*, y que *la aplicación de un criterio tan precavido puede conducir a situaciones en que una muestra pueda exceder este valor y sin embargo, no constituir un valor anómalo si se sitúa en su contexto litológico*.

Tabla 1. 6. Valores de referencia generales para Suelos de la Comunidad de Madrid, en µg/g.

Elemento	Ag	As	Cd	Co	Cr*	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni
VR90	0,12	24,00	0,22	12,00	32,00	20,00	0,06	690,00	0,70	21,00
Elemento	Pb	Sb	Tl	V	Zn	Ba	Be	Sn	Se	
VR90	30,00	0,48	0,39	37,00	73,00	138,00	2,10	4,45	0,24	

* Medida VR90 de cromo total

Los peloides pueden ser considerados en ocasiones como un cosmético y por lo tanto pueden regirse por la normativa de cosméticos existente en España, adaptada a la *Normativa (CE) nº 1223/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de noviembre de 2009* sobre productos cosméticos. En este reglamento se recoge en su preámbulo 37 que *para garantizar la seguridad de los productos, las sustancias prohibidas solo deben ser aceptables como trazas si son tecnológicamente inevitables con procedimientos de fabricación correctos y a condición de que el producto sea seguro*. Sin embargo no hay definidos unos valores de fondo de elementos traza máximos en la Comunidad Europea ni en España. El estado alemán, no obstante ha realizado un estudio en el que ha determinado los límites máximos de contenido en Pb, As, Cd, Hg y Sb (tabla 1.8) (Bundesgesundheitsblatt, 1985). Canadá también ha realizado un estudio similar a través de *Health Canada*, denominado *Guidance on heavy Metal impurities in cosmetics* (2012) donde se determina los límites máximos de contenido en los mismos elementos traza, de una manera más restrictiva (tabla 1.8). Respecto a otros elementos traza de carácter tóxico/esenciales, algunos autores (Corazza et al., 2009; Basketter et al., 2003; Al-Dayel et al., 2011) han indicado que el valor medio máximo a partir del cual puede producirse irritación en la piel o efectos alérgicos para Ni, Co y Cr es de 5 µg/g.

Tabla 1. 7. Concentración máxima de impurezas de elementos traza en cosméticos (en µg/g).

Elemento	Canadá ¹	Alemania ²	Otros ³
Pb	10,00	20,00	-
As	3,00	5,00	-
Cd	3,00	5,00	-
Hg	3,00	1,00	-
Sb	5,00	10,00	-
Ni	-	-	5,00
Cr	-	-	5,00
Co	-	-	5,00

¹Health Canada, 2012

²Bundesgesundheitsblatt, 1985

³. Corazza et al., 2009; Basketter et al., 2003; Al-Dayel et al., 2011

I.3. Las aguas minerales: características y composición.

El agua mineral es uno de los constituyentes principales, junto al material arcilloso, para la elaboración de los peloides, siendo sus características de gran importancia desde el punto de vista médico (hidrología médica) tal y como atestigua su amplia utilización en los balnearios (Maraver y Armijo, 2010). Las aguas minerales pueden dividirse en 3 grupos (figura 1.9): minero-medicinales, termales, y minero-naturales y de manantial.

Las aguas minero-medicinales son las alumbradas natural o artificialmente, que por sus características y cualidades son declaradas de utilidad pública. Se usan principalmente en balnearios y en tratamientos tópicos e hidropínicos. Las aguas termales, son las que presentan como característica principal una temperatura de surgencia 4°C superior a la media anual ambiental del lugar donde brotan; la producción calórica máxima ha de ser inferior a 500 termias por hora. Se utilizan con fines terapéuticos en balnearios y estaciones termales. Por último, las aguas minero-naturales y de manantial que se emplean principalmente como aguas de bebida envasadas. Tienen su origen en un acuífero y brotan de un manantial en uno o varios puntos de emisión (naturales o perforados). Bacteriológicamente son aguas sanas y que presentan una pureza que permite su consumo.



Figura 1. 9. Tipos de aguas minerales (IGME, 2005).

Además, las aguas minerales pueden clasificarse en función de su temperatura de surgencia (termalidad) en aguas frías (< 18°C), aguas templadas (18-25°C) y aguas calientes (>25°C) (IGME, 2005). La mineralización del agua se mide determinando el residuo seco a 110°C, la tabla 1.9 recoge los valores de residuo seco y su denominación (Maraver, 2004; R.D. 1798/2010).

Tabla 1. 8. Valores de residuo seco y tipo de mineralización.

Tipo de Mineralización	Residuo seco (mg/L)
Fuerte	> 1500
Media	500 ÷ 1500
Débil	50 ÷ 500
Muy débil	< 50

Como el origen de las aguas minerales y termales proviene del agua de lluvia, que se filtra a través de las rocas y disuelve parcialmente los materiales a su paso, es habitual que las sustancias minerales disueltas modifiquen la composición de la misma. De esta manera, en la figura 1.10 puede

verse la amplia variedad de tipos de aguas que pueden encontrarse, con su denominación, tipo y uso habitual.

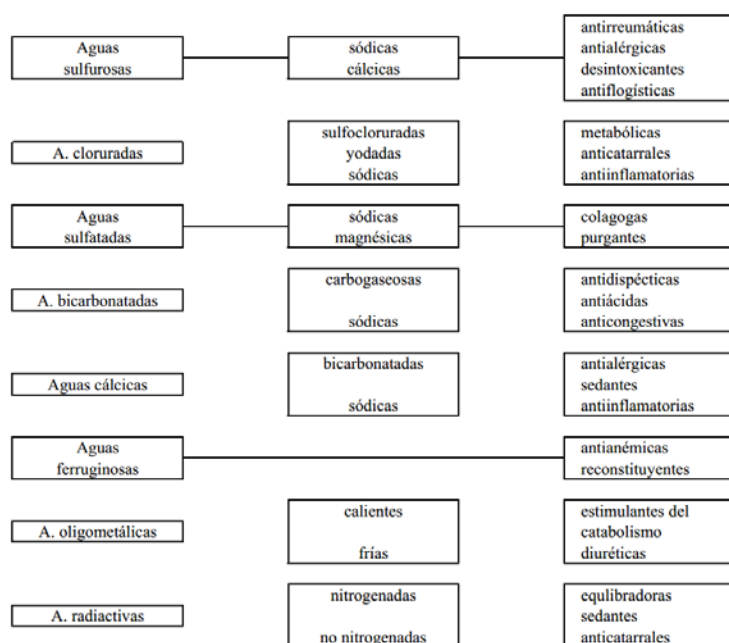


Figura 1. 10. Clasificación de aguas mineromedicinales (IGME, 2005).

Así, por ejemplo, de rocas carbonáticas (figura 1.11) como las calizas o las dolomías pueden obtenerse aguas subterráneas bicarbonatadas cálcico-magnésicas con una salinidad moderada. En el caso de rocas evaporíticas (yeso o halita, por ejemplo) las aguas subterráneas que atraviesen dichas litologías serán de tipo sulfatada-clorurada sódica o clorurada-sulfatada cálcica y con una salinidad alta. En el caso de las rocas ígneas los fenómenos de hidrólisis y de carbonatación favorecen el desarrollo de aguas bicarbonatadas cálcicas, sódicas o cálcico-magnésicas, que pueden ser además sulfurosas o ferruginosas, con salinidad en general baja.

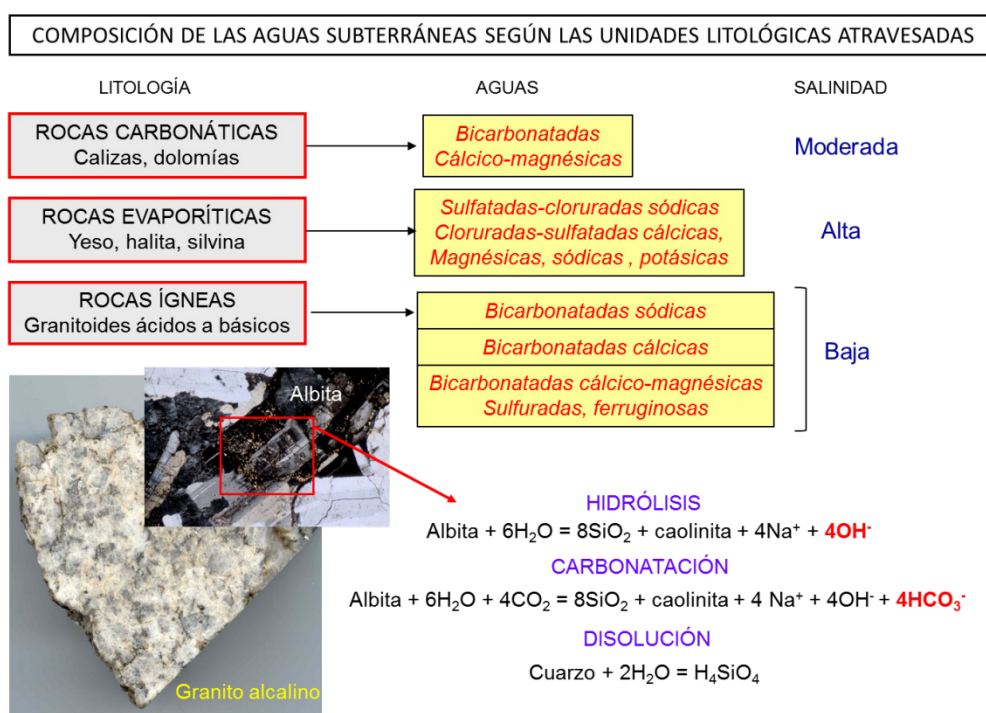


Figura 1. 11. Composición de las aguas subterráneas según las unidades litológicas atravesadas.

Gomes (2013) describe las aguas y sus beneficios en función de su anión predominante como cloruradas, sulfatadas, bicarbonatadas y sulfuradas o sulfhídricas (tabla 1.10).

Tabla 1. 9. Tipos de aguas minerales y sus principales beneficios en función del anión (Gomes, 2013).

Tipo de aguas	Anión predominante	Aplicaciones
Clorurada	Cl^-	Mejora trofismo celular, renovación y cicatrización tisular, favorece circulación sanguínea y linfática, estimula las funciones orgánicas y metabólicas.
Sulfatada	SO_4^{2-}	Estimula el peristaltismo intestinal, efecto purgante o laxante, colerético y colagógico.
Bicarbonatada	CO_3H^-	Efecto antiácido, incrementa la actividad pancreática, hepatoprotector, favorece movilización y eliminación de ácido úrico en orina.
Sulfurada o sulfhídrica	SH^- y S^{2-}	Activa procesos de óxido-reducción, efectos antioxidantes y antialérgicos, alivia dolores tróficos.

I.3.1. Elementos traza en aguas

Todas las aguas contienen diversos iones con diferentes concentraciones. Los iones disueltos más comunes son Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , en ocasiones formando partículas coloidales tanto orgánicas como inorgánicas. Algunos elementos permanecen como simples cationes en agua (por ejemplo, Li^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Rb^+ , Cs^+), pero otros (por ejemplo Cd , Cu , Hg , Pb , Zn) aparecen formando complejos. De hecho, la mayoría de elementos traza, mayoritariamente los metales, no permanecen en forma soluble durante mucho tiempo en el agua, ya que se presentan en suspensiones de coloides o están fijados a sustancias orgánicas e inorgánicas. Esto provoca que estén biodisponibles a la fauna acuática. Vignati (2004) ha distinguido cuatro grupos de elementos, basado en análisis realizados en fracciones de agua dulce. Por una parte, *metales terrígenos* que comprenden los elementos Al, Ti y Pb, y que se asocian principalmente a la fase particulada y con coloides de alto peso molecular en la fase filtrable. *Cationes traza*, que incluyen Co, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn distribuidos variablemente entre las fases particuladas, coloidal y de disolución verdadera, según las variables del medio. Los *oxianiones*, que incluyen As, Mo, Sb y U, ligeramente asociados a materia particulada suspendida y coloides, que se encuentran en la fracción de disolución verdadera. Por último, los *metales de tipo variable*, que son el Cr y V, y que pueden aparecer en varias formas y fases en función de la variación de los parámetros del agua.

La concentración de elementos traza en el agua de mar se encuentra de manera relativamente estable, mientras que las aguas dulces presentan mayor variabilidad. La tabla 1.11 (Kabata-Pendias y Pendias, 1999) recoge los valores de concentraciones medias de algunos de los elementos traza en aguas de mar natural y aguas dulces. Los valores medios de las aguas de mar presentan contenidos en Al, Fe, Mn, Mo, Rb, Sr, U y V significativamente diferentes a los valores medios de los ríos, destacando en estos últimos una mayor concentración de Al, Fe, Mn, Si y Zn.

Tabla 1. 10. Concentraciones medias de algunos elementos traza en aguas de mar y ríos, en µg/L. (Kabata-Pendias y Pendias, 1999).

Elemento	Mar	Río	Elemento	Mar	Río
Ag	0,04	0,03	Mo	7,00	1,70
Al	2,00	300,00	Ni	0,50	1,60
As	7,00	2,00	Pb	0,03	1,50
Ba	13,00	10,00	Rb	120,00	1,00
Cd	0,10	0,20	Sb	0,20	0,20
Co	0,01	1,00	Se	0,20	0,20
Cr	0,30	1,00	Sc	< 0,01	0,70
Cs	0,30	0,02	Si	2200,00	7000,00
Cu	0,20	2,00	Sn	< 0,05	< 0,01
Fe	1,00	300,00	Sr	7900,00	70,00
Ga	0,03	0,09	Ti	1,00	5,00
Hg	0,02	0,07	U	3,20	0,40
I	60,00	2,00	V	2,50	0,50
Li	180,00	2,00	Zn	2,00	18,00
Mn	0,20	15,00	Zr	0,03	0,80

La mayor parte del agua dulce libre disponible se encuentra bajo tierra (aguas subterráneas), pudiendo ser la fuente principal de suministro de agua tanto doméstica como industrial y agrícola (Bhattacharya and Mukherjee, 2002). Como se ha comentado con anterioridad, en este caso la transferencia de elementos traza depende de las características del medio atravesado (ver figura 1.9) así como de las propiedades geoquímicas de un elemento. Puesto que este tipo de agua puede utilizarse tanto para consumo como para regadío, presentan un impacto muy significativo en cuanto a la transferencia de elementos traza a la cadena alimenticia. Hay que considerar que las aguas subterráneas pueden contener concentraciones elevadas de elementos que proceden de procesos de meteorización de rocas, como es el caso del As y del F. Además, hay que considerar que no sólo los cationes pueden conducir a problemas de salud, sino que también aniones disueltos en aguas en concentraciones elevadas pueden ser igualmente tóxicos. Por ejemplo, la presencia de nitratos y nitritos en aguas (típicamente por contaminación de pesticidas) se asocia con metahemoglobinemia, que afecta sobre todo a bebés que están en fase de biberón (OMS, 2007). La tabla 1.12 muestra los límites de contenido en elementos traza en aguas de consumo (en µg/L), según la Organización Mundial de la Salud (OMS) (2004, 2008) y según la Agencia de Protección Medioambiental (EPA) (2009).

Los límites de la EPA son algo menos restrictivos en algunos de los elementos traza (Ba, F, Hg) mientras que para algunos otros es más exigente. Destaca el hecho de que los límites para algunos elementos como Al, Fe, Mn y Zn se refieren a una regulación que se basa en niveles de contaminación que producen efectos negativos cosméticos (p.ej. decoloración de la piel y dientes) y estéticos (p.ej. sabor, olor o color).

Tabla 1. 11. Límites máximos de contenido en elementos traza en aguas de consumo (en µg/L) (OMS, 2004, 2008 y EPA, 2009).

Elemento	Datos OMS	Datos EPA	Elemento	Datos OMS	Datos EPA
<i>Al</i>	n.e.	200 ⁴	<i>U</i>	n.e.	n.e.
<i>As</i>	10 ¹	10	<i>Mn</i>	400 ¹	50 ⁴
<i>B</i>	500 ¹	n.e.	<i>Mo</i>	70 ¹	n.e.
<i>Ba</i>	700 ¹	2000	<i>Ni</i>	20 ³	n.e.
<i>Be</i>	n.e.	n.e.	<i>Pb</i>	10 ³	15
<i>Cd</i>	3 ²	5	<i>Sb</i>	20 ³	6
<i>Cr(VI)</i>	50 ¹	100	<i>Se</i>	10 ¹	50
<i>Cu</i>	2000 ³	1300	²³⁴ <i>U</i>	15	30
<i>F</i>	1500 ¹	4000	<i>V</i>	n.e.	n.e.
<i>Fe</i>	n.e.	300 ⁴	<i>Zn</i>	n.e.	5000 ⁴
<i>Hg</i>	1 ²	2			

Leyenda: n.e. = no establecido; 1. Principalmente por fuentes naturales; 2. Principalmente por contaminación de efluentes industriales; 3. Principalmente por uso de agentes químicos en tratamiento de aguas; 4. Regulado en base a la Regulación Nacional secundaria de aguas de consumo en EE.UU, que reglamenta los efectos cosméticos y estéticos del agua.

I.4. Materiales arcillosos

Como ya se ha comentado previamente en la mayor parte de los casos los peloides artificiales se elaboran madurando mezclas de agua mineral con materiales arcillosos de diversa composición (Gomes et al. 2013). Las características composicionales de los minerales de la arcilla constituyentes de las arcillas y sus propiedades juegan un papel importante en el comportamiento del peloide formado tras el periodo de maduración.

I.4.1. Conceptos básicos: arcilla y mineral de la arcilla

La arcilla es un término textural y no composicional, referido a un material constituido por partículas de tamaño inferior a 2 µm donde los filosilicatos pueden coexistir con otras fases minerales o amorfas, a las que se denomina fases asociadas (Bergaya y Lagaly, 2006). Estas fases asociadas, en general muy subordinadas, incluyen principalmente óxidos e hidróxidos (gibbsita, hematites, goethita, pirolusita), pero también silicatos (zeolitas, cuarzo, feldespatos), carbonatos (calcita, dolomita), compuestos amorfos (geles de hierro, sílice coloidal, alofana, imogolita, ópalo) e incluso materia orgánica.

Los minerales de la arcilla, integrantes de las arcillas, son silicatos, que tienen como unidad estructural el tetraedro de sílice, donde un átomo de silicio (realmente catión Si^{4+}) se coordina tetraédricamente con cuatro oxígenos (realmente el anión O^{2-}). Cada anión O^{2-} comparte una carga negativa con el catión Si^{4+} , dejando libre una carga negativa en cada uno de los vértices. Este tetraedro de sílice, cargado negativamente, puede enlazarse con varios cationes para formar una estructura cristalina tridimensional. Los tetraedros pueden también combinarse con otros tetraedros, compartiendo los vértices (aniones O^{2-}). La manera en la que se disponen estos tetraedros da lugar a las diferentes familias de silicatos. Especial relevancia tienen los silicatos

laminares o filosilicatos que son los constituyentes principales de los minerales de la arcilla. En la estructura de los filosilicatos se pueden diferenciar, en un orden creciente de complejidad, planos (planes), capas (sheets) y láminas (layers). Los planos incluyen átomos o iones que se agrupan en capas (figura 1.12) (tetraédrica: T y octaédrica: O) y éstas a su vez en láminas 1:1 y 2:1 (T-O y T-O-T).

Los componentes moleculares que constituyen la estructura de los filosilicatos se disponen en capas continuas bidimensionales, formadas por tetraedros y octaedros que originan capas tetraédricas y octaédricas, respectivamente. El plano común de unión entre la capa octaédrica y la tetraédrica está constituido por los oxígenos apicales compartidos, más grupos OH^- sin compartir que se disponen en el centro, a la misma altura que los oxígenos apicales.

Estructuralmente (figura 1.13), la unidad más pequeña en la capa octaédrica la conforman tres octaedros. Si estos tres octaedros están ocupados (con un catión octaédrico en el centro) se dice que la capa es trioctaédrica. Si sólo dos octaedros están ocupados y el tercero está vacante, se denomina capa dioctaédrica (Brigatti et al. ,2006). Habitualmente la capa dioctaédrica contiene Al^{3+} como catión octaédrico (capa gibbsítica) mientras que en las capas trioctaédricas el catión más frecuente es el Mg^{2+} (capa brucítica).

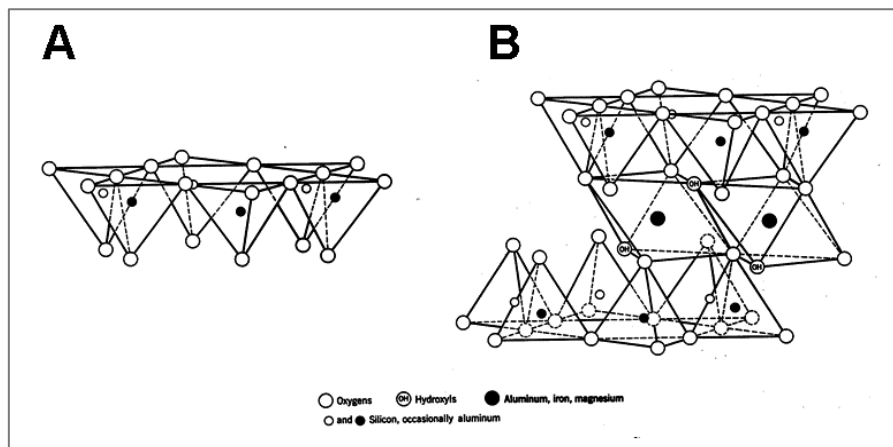


Figura 1. 12. A) Capa tetraédrica mostrando disposición hexagonal. B) Capas tetraédrica y octaédrica formando una lámina 2:1.

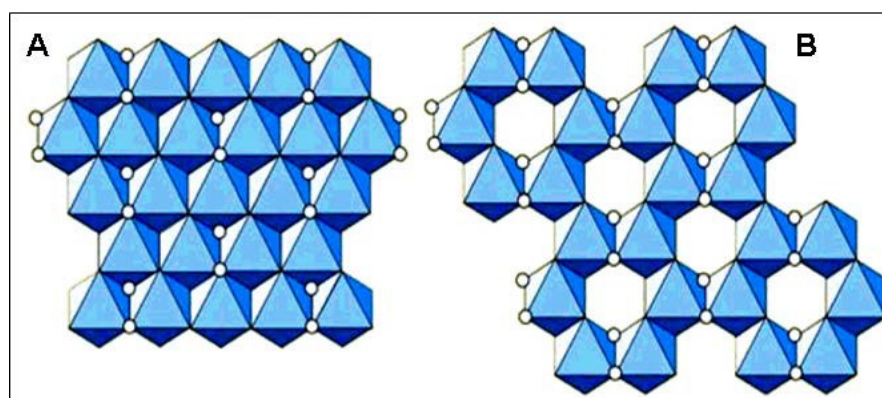


Figura 1. 13. A) Capa trioctaédrica. B) Capa dioctaédrica.

El espacio entre dos láminas sucesivas se denomina interlámina o espacio interlamina. Si las láminas 2:1 no están compensadas electrostáticamente el exceso de carga se neutraliza mediante varios constituyentes interlaminares, incluyendo cationes individuales, cationes hidratados o capas de hidróxidos.

La clasificación de los filosilicatos planares y no planares presentes como minerales de la arcilla se muestran en la tabla 1.13. El criterio de clasificación es la carga laminar, el tipo de lámina y el carácter dioctaédrico o trioctaédrico. El grupo de la sepiolita-palygorskita pertenece al grupo de los filosilicatos 2:1 no planares, caracterizados por su hábito fibroso y por presentar una estructura donde la capa octaédrica es discontinua como resultado de la inversión de tetraedros en la capa tetraédrica, lo que origina canales y listones (Bailey, 1980; Hall, 1987).

Tabla 1. 12. Clasificación de los filosilicatos presentes como minerales de la arcilla (Suárez, 2010).

FILOSILICATOS	PLANARES									
		Tipo de lámina	Materia/ Interlaminar (X = carga neta de la lámina)	Grupo	Carácter octaédrico	Especies (* series)				
		1:1	Nada o sólo H ₂ O x ≈ 0	Serpentina - caolinita	TRI	Lizardita, berthierina, amesita				
					DI	Caolinita, dickita, nacrita, haloisita (planar)				
					DI, TRI	Odinita				
				Nada x ≈ 0	Talco - pirofilita	TRI	Talco, kerolita, pimelita			
						DI	Pirofilita, ferripirofilita			
				Cationes de cambio hidratados x ≈ 0.2 - 0.6	Esmeclita	TRI	Saponita, estevensita, hectorita			
						DI	Montmorillonita, beidellita, nontronita			
							Cationes de cambio hidratados x ≈ 0.6 - 0.9	Vermiculita	TRI	Vermiculita trioctaédrica
									DI	Vermiculita dioctaédrica
				Cationes no hidratados x ≈ 0.6 - 0.85	Micas con interlámina deficiente	TRI	Wonesita			
						DI	(*Illitas)			
							Cationes no hidratados x ≈ 0.85 - 1.0	Micas verdaderas	TRI	Flogopita, biotita, siderofilita (*bitotitas)
									DI	Moscovita, celadonita, paragonita
				Cationes no hidratados x ≈ 1.8 - 2	Micas frágiles	TRI	Clintonita, kinoshitalita			
						DI	Margarita, chernykhita			
							Capa de hidróxido x ≈ variable	Cloritas	TRI	Clinocloro, chamosita, pennantita
									DI	Donbasita
									DI, TRI	Sudoita, cookeita
	2:1	x ≈ variable				Interestratificados regulares	TRI	Corrensite, allietita, hidrobiotita		
			DI	Rectorita, tosudita						
	1:1, 2:1	x ≈ variable	Interestratificados regulares	TRI	Dozyita					
NO PLANARES		Estructuras moduladas								
		Tipo de lámina	Componente modulado	Conexión	Filiación tradicional	Especies				
		1:1	Capa tetraédrica	Listones	Serpentina	Antigorita, bementita				
				Islas	Serpentina	Grenalita, pirosmalita				
		2:1	Capa tetraédrica	listones	Talco	Minnesotaita				
				Islas	Mica	Ganofilita, eggletonita				
				Islas	Mica/ complejos	Zussmanita, stilpnomelana				
				Otros	-	Bannisterita				
			Capa octaédrica	Listones	Fibrosos	Gonyerita				
				Listones		Sepiolita, loughlinita, falcondoita				
				Palygorskita, yofortierita						
Estructuras esferoidales o enrolladas		Tipo de lámina	Carácter octaédrico	Filiación tradicional		Especies				
		1:1	TRI	Serpentina		Crisotilo, pecoraita				
			DI	Caolinita		Haloisita (no planar)				

Los minerales de la arcilla presentan propiedades físicas y fisicoquímicas de gran importancia en sus aplicaciones industriales entre las que destacan las propiedades sorcitivas y el comportamiento reológico. Un esquema de las principales propiedades se recoge en la figura 1.14 (Pozo, 2008).

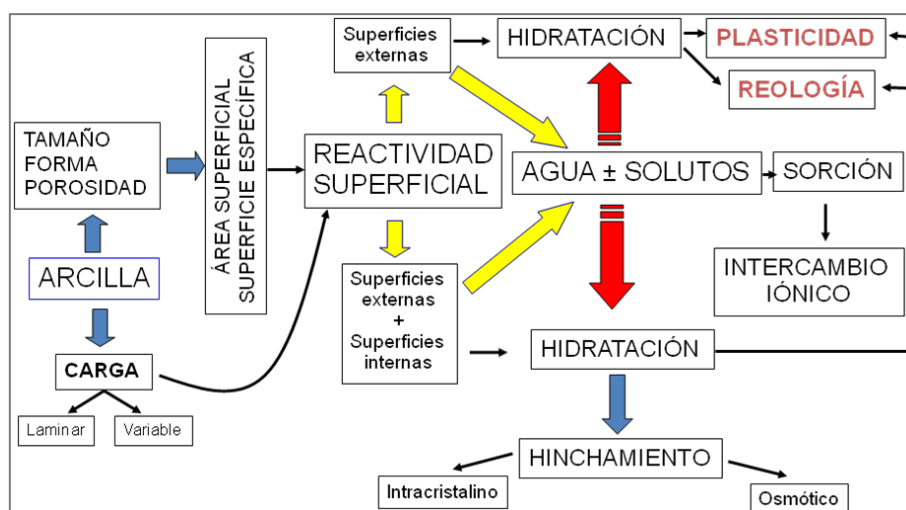


Figura 1. 14. Propiedades físicas y físico-químicas de las arcillas.

El pequeño tamaño y la morfología laminar presente en los minerales de la fracción arcilla, pueden originar elevadas áreas superficiales, así como la existencia de cargas sin compensar que atraen iones y moléculas de agua, lo que las confiere una reactividad superficial alta que es la causa de los fenómenos de sorción, hidratación e intercambio catiónico. Así, los minerales de la arcilla tienen tendencia a retener metales en sus superficies. Algunos de ellos se disponen en el centro de cada anillo hexagonal de tetraedros, al mismo nivel que los oxígenos apicales (Bailey, 1980). El pequeño tamaño de las partículas también le confiere a la arcilla una de sus propiedades más características, el comportamiento plástico en contacto con el agua.

I.4.2. Aspectos químicos de la interacción agua-arcilla

1.4.2.1. El papel de las cargas fijas y variables en la interacción agua-arcilla

En la interacción de una disolución con salinidad variable con un material (suelo o sedimento) intervienen diversos procesos físicos y químicos que pueden provocar la movilización o inmovilización de los elementos traza (Dube et al, 2001).

Una de las propiedades más interesantes en los materiales arcillosos, es la capacidad de las partículas arcillosas de presentar una carga neta negativa, que es clave para los procesos de interacción con elementos traza. Esta carga tiene su origen en dos fenómenos diferenciados y puede ser fija o variable.

La carga negativa fija es el resultado de sustitución isomórfica en la capa tetraédrica y/o octaédrica del mineral de la arcilla. Así en los tetraédros de sílice se pueden producir reemplazamientos del catión Si^{4+} , generalmente por cationes de Al^{3+} ya que los radios iónicos son similares. Igualmente, en la capa octaédrica el Al^{3+} puede ser reemplazado por otros elementos,

como Mg^{2+} y Fe^{2+} . Estas sustituciones generan un defecto de carga negativa e independiente del pH del medio.

El desarrollo de la carga variable tiene su origen en los grupos hidroxilo que situados sobre las capas externas o en los bordes de los minerales presentan un hidrógeno enlazado débilmente a un oxígeno, cuyo enlace es dependiente del pH del medio. Si el pH del medio es superior a 6, el hidrógeno puede ser fácilmente desplazado por cationes como el Ca^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} o Cd^{2+} . Este fenómeno ha sido descrito con amplitud en la literatura (Dixon y Weed, 1989; Cornell y Schwertmann, 2003; Sposito, 1996; Jackson, 1998; Kampf et al., 2000; Violante et al., 2002; Sparks, 2003).

Cuanto mayor es la carga del ion (por ejemplo, Al^{3+}) mayor es la fuerza con la que se une al sólido en comparación con otros de menor carga (por ejemplo, Mg^{2+}). En condiciones de igualdad de carga del ion, los factores más importantes son el radio iónico y el grado de hidratación. Si el radio iónico es grande, el campo eléctrico generado por el ion es menor y atrae menos moléculas de agua con lo que su grado de hidratación es menor; por el contrario iones con radios iónicos más pequeños presentan mayor hidratación y alcanzan con mayor facilidad los puntos de carga negativa (Carretero y Pozo, 2007).

Se ha observado que la carga dependiente del pH en montmorillonita e illita es poco importante, si se compara con caolinita u óxidos-hidróxidos (Dube et al. 2001). Los elementos traza en forma catiónica probablemente no son sorbidos predominantemente sobre las caras 001 de los filosilicatos debido a la existencia en exceso de otros cationes competidores, por lo que tienden a sorberse fuertemente en los bordes de la partículas arcillosas (Jackson, 1998).

1.4.2.1. Factores que influyen en la movilidad de los elementos traza

Entre los procesos que intervienen en la liberación o retención de elementos durante la interacción de un material arcilloso con agua de salinidad y composición variable se incluyen adsorción/desorción, intercambio iónico, precipitación/disolución y acomplejación.

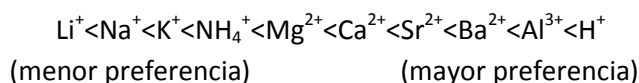
Sposito (1984) define la adsorción como la acumulación de la materia en la interfase sólido/agua, definida en términos de interacciones intermoleculares entre el soluto y las fases sólidas. Estas interacciones de los iones y la superficie cargada negativamente por fenómenos de carga variable o por sustitución isomórfica, pueden describirse mediante varios mecanismos (Sposito, 1984). Entre ellos destacan la formación de complejos de superficie de esfera interna y las interacciones electrostáticas donde los iones metálicos forman complejos de superficie de esfera externa a cierta distancia de la superficie. Los complejos de superficie de esfera interna, denominados también adsorción específica, el catión no se encuentra solvatado (hidratado por moléculas de agua) y forma enlaces fuertes de carácter covalente y/o iónico con la carga variable de la superficie. Los cationes por tanto están relativamente inmóviles y no se ven afectados por altas concentraciones de cationes mayoritarios (Na^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc) ya que es necesaria mayor energía para movilizar estos cationes. No obstante, cuando los sitios adsorción específica se saturan, las reacciones de intercambio pueden ser el mecanismo dominante y los cationes mayoritarios pueden entrar en competencia por estos sitios (McLean y Bledsoe, 1992).

Los complejos de superficie de esfera externa, denominados adsorción no específica, presentan como principal característica que el catión no se enlaza directamente a la carga variable de la superficie, sino que se encuentra rodeado de moléculas de agua (solvatado) formando una esfera de hidratación que interacciona electrostáticamente con la interfase de las cargas superficiales. Estos

enlaces son muy débiles, más reversibles y solamente dependen de la configuración electrónica del grupo superficial y del ion adsorbido, y por tanto pueden ser desplazados del su sitio si se introduce en el sistema otros cationes con mayor concentración. (Sposito, 1984, 1989; McBride, 1994; Sparks, 2003; Carretero y Pozo, 2007; Borda y Sparks, 2008).

Aunque en principio los iones con la misma carga deberían ser adsorbidos por igual sobre una superficie sólida cargada, en la realidad es el radio hidratado quien determina la fuerza de adsorción, de manera que se retienen con más fuerza los que presentan menor radio hidratado. La hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico, lo que implica que un aumento del tamaño del ion reduce su movilidad.

La relación de iones colocados en su orden decreciente de adsorción preferente se denomina serie liotrópica. Aunque no existe unanimidad en el orden prioritario de adsorción, la serie denominada liotrópica global, es la siguiente (Carretero y Pozo, 2007):



Este orden se puede resumir usando la ley de Coulomb, es decir cuanto mayor es la carga, mayor es la fuerza de atracción, y cuanto mayor es la distancia, menor es esa fuerza.

La presencia de determinados elementos traza en los materiales arcillosos puede estar relacionado con el origen secundario del mineral de la arcilla. El fenómeno tiene lugar por coprecipitación, es decir precipitación simultánea de un elemento con otros como resultado de cualquier mecanismo a tasa variable. Así acorde a Sposito (1989) con la illita y las esmectitas pueden coprecipitar los elementos traza B, V, Ni, Co, Cr, Cu, Zn y Pb. Además Mo, As, y Se con illita y Ti, Mn y Fe con las esmectitas. Elementos traza que estarían disponibles para interaccionar con disoluciones acuosas.

Los procesos de hidrólisis y acomplejamiento tienden a incrementar la solubilidad de elementos traza mientras la precipitación y adsorción demoran su disponibilidad y transporte.

bastante diferente. Según Violante et al. (2008) el acomplejamiento de elementos traza en forma catiónica con ligandos orgánicos o inorgánicos juega un papel importante en los procesos de adsorción-desorción, así como en su toxicidad y fitodisponibilidad. La competición por sitios disponibles o reducción de la carga superficial de los sorbentes entre ligandos y elementos traza en forma aniónica afecta principalmente su movilidad. El tiempo de reacción y la superficie afectada tienen una gran influencia en la competitividad por la porción entre elementos traza y ligandos. Entre los ligandos inorgánicos comunes están SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , PO_4^{3-} , NO_3^- and CO_3^{2-} , algunos de ellos muy frecuentes en las aguas minerales como el Cl^- considerado uno de los formadores de complejos inorgánicos más eficientes que en altas concentraciones provoca la solubilización de los metales (Doner 1978).

La complejidad en la adsorción de metales y metaloides pesados en ausencia o presencia de ligandos quelantes ha sido indicado por Violante et al. (2010), observando que la adsorción de cationes de metales se incrementa al aumentar el pH. Los elementos traza pueden estar presentes en solución con cargas positivas o negativas y en diferentes estados redox. Así se presentan predominantemente en forma de catión: Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Hg, Cr(III), and Co; y lo hacen en forma aniónica: As, Se, Cr(VI), Mo, and B. Las reacciones redox bióticas y abióticas son de especial importancia en el control del estado de oxidación y por lo tanto de la movilidad, fitodisponibilidad y toxicidad de muchos elementos traza incluyendo Cr, Se, Co, Pb, As, Ni, and Cu (Huang and Germida, 2002; Sparks, 2003).

Rybicka et al. (1995) han establecido un orden en la desorción de elementos traza en algunos minerales de la arcilla como beidellita ($\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$), illita y montmorillonita ($\text{Pb} > \text{Cd} >> \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$).

El pH afecta directa o indirectamente a varios mecanismos de retención de metales en la arcilla. Un fenómeno común para todos los metales catiónicos es que la adsorción aumenta con el pH y está en parte se debe a la adsorción preferente de los metales hidrolizados en comparación con el ión del metal libre, ya que la proporción de metales hidrolizados se incrementa con el pH (Davis y Leckie, 1978). En general la máxima retención de cationes de metales tiene lugar a $\text{pH} > 7$, mientras que la mayor retención de las formas aniónicas suceden a $\text{pH} < 7$.

I.4.3. Arcillas comunes y arcillas especiales.

Debido a sus propiedades, los minerales con una mayor aplicación industrial son aquellos pertenecientes a los grupos de la caolinita, esmectitas, sepiolita-palygorskita y más subordinadamente al de las micas. Los tres primeros grupos se engloban dentro de las denominadas arcillas especiales (arcillas caoliníticas, bentonitas y arcillas fibrosas), caracterizadas por su carácter predominantemente monomineral que les confiere propiedades sorcitivas y/o reológicas características (Galán, 2003). El grupo de las micas presenta en la fracción arcilla a la illita como mineral representativo, frecuentemente mezclado con otros minerales arcillosos como esmectita, clorita o caolinita en las arcillas denominadas comunes, por estar constituidas por una mezcla de filosilicatos. También se definen como arcillas absorbentes a los grupos de las bentonitas y arcillas fibrosas (sepiolita-palygorskita), y como no absorbentes a las arcillas comunes y caoliníticas. Las arcillas especiales absorbentes se dividen a su vez en arcillas hinchables y no hinchables. Son arcillas hinchables las bentonitas y no hinchables las arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita).

Desde el punto de vista genético (Galán, 2006) los caolines y arcillas caoliníferas son el resultado de procesos de meteorización química, alteración hidrotermal o sedimentación detrítica, en esta última con participación variable de los procesos de autigénesis. Por su parte, los minerales

micáceos más finos (illita) se asocian a arcillas depositadas en ambientes sedimentarios detríticos (origen heredado).

Los principales yacimientos de bentonitas se forman como resultado de procesos de alteración hidrotermal, especialmente de depósitos volcánicos piroclásticos, aunque también son importantes las acumulaciones ligadas a procesos singenéticos y diagenéticos tempranos en el ámbito sedimentario. En el primer caso las esmectitas constituyentes son principalmente alumínicas (beidellita, montmorillonita) mientras que en el ambiente sedimentario predominan las esmectitas magnésicas (saponita, estevensita).

Las arcillas fibrosas constituidas por sepiolita o palygorskita se originan predominantemente en el ambiente exógeno, tanto mediante procesos singenéticos como diagenéticos. Más subordinadamente se han reconocido yacimientos ligados a procesos hidrotermales que les confieren rasgos texturales diferentes, destacando entre los mismos un mayor tamaño de las fibras.

Los diferentes ambientes genéticos de formación de las arcillas ejercen una fuerte influencia en sus propiedades y en su composición química en especial en lo referente a los elementos traza presentes y su concentración.

El resultado son diferencias en las utilizadas de estas arcillas dentro del campo de la Mineralogía Aplicada, disciplina que juega un papel importante en los estudios relacionados con la salud humana. Efectivamente la interacción entre los minerales y los organismos vivos no es siempre beneficiosa, de manera que la Mineralogía Aplicada debe analizar, evaluar y dar soluciones a la problemática provocada en la Salud por las emisiones de partículas, o por la contaminación por metales pesados y otros elementos tóxicos (Vaughan y Wogelius, 2000).

La influencia negativa de factores medioambientales en la salud humana ha dado lugar recientemente a la ciencia denominada Geología Médica (Komatina, 2004; Selinus et al., 2005) de la que se derivan la Mineralogía y Geoquímica Médica (Sahai y Schoonen, 2006; Sahai, 2007).

Uno de los aspectos que adquiere relevancia dentro de la Geología Médica es evaluar determinadas fases minerales, presentes en sedimentos o rocas, así como en la liberación de elementos nocivos que pueden pasar al suelo o a los sistemas hidrológicos, y que tras su consumo pueden influir negativamente en la salud de los seres vivos. Se trata pues de una ciencia interdisciplinar emergente, que tiene como objetivos determinar la influencia de los procesos geológicos en el origen y flujo de partículas nocivas o elementos tóxicos que llegan a los seres vivos por diversas vías como la comida, el aire, el suelo o el agua.

Los objetivos de la presente tesis doctoral pueden encuadrarse en un escenario que incluye aspectos relacionados tanto con la Mineralogía Aplicada como con la Geología Médica.

I.5. Objetivos

España es un país con abundantes recursos de materia prima arcillosa y un variado espectro composicional de aguas minerales que potencialmente pueden ser empleadas para la elaboración de peloides, lo que las puede aportar un valor añadido de interés económico.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es evaluar el papel jugado por los materiales arcillosos en la liberación o retención de elementos químicos tras su mezcla con aguas minerales en la elaboración de pastas y suspensiones de interés en Peloterapia. Se pone un especial énfasis en aquellos elementos considerados como potencialmente tóxicos, de forma que se pueda establecer de forma relativa su posible repercusión en la salud humana. Para ello se asumirá incluso la

posibilidad de ingestión de la pasta arcillosa o de sus extractos, aunque salvo accidentes en peloterapia la interacción es siempre de tipo tópica.

En esta investigación se caracterizarán inicialmente materiales arcillosos que potencialmente podrían ser de utilidad en la elaboración de peloides. Los materiales arcillosos proceden de yacimientos españoles lo que permitirá tener una base de datos de sus contenidos en elementos traza y por lo tanto de su geodisponibilidad potencial. La concentración alcanzada por un elemento liberado en un proceso o ensayo (geodisponibilidad eficaz) variará con el tipo de arcilla y con las características de los procesos actuantes.

La geodisponibilidad eficaz de los elementos traza seleccionados se evaluará mediante la realización de ensayos de laboratorio. A partir de los diferentes ensayos se pretende establecer la posible influencia de algunos parámetros en la movilidad de elementos traza entre la fase sólida y la fase fluida del peloide, entre los que se incluyen: el pH inicial, el tipo de anión, el tiempo, la relación sólido/líquido y la temperatura.

Se realizarán ensayos con agua natural procedente de distintos balnearios, siendo éstos ensayos los que más asemejan al proceso de elaboración de peloides en las condiciones que más frecuentemente se emplean en los balnearios.

Para alcanzar estos objetivos junto al empleo de aguas naturales de balneario se han empleado aguas salinas sintetizadas en el laboratorio con concentraciones equivalentes a los de algunos balnearios españoles, pero manteniendo el sodio como catión y dedicándose una especial atención a las aguas cloruradas sódicas por su abundancia en los balnearios y porque en parte simulan las características composicionales del sudor humano. De hecho, según Tateo et al. (2007) el empleo de disoluciones ricas en NaCl en ensayos de lixiviación con arcillas es especialmente interesante en la investigación en peloterapia ya que aunque con diferente concentración se asemeja al sudor humano (77% NaCl) (De Bernardi y Pedrinazzi, 1996). Además, el empleo de temperatura en estos ensayos para activar las posibles reacciones también puede asemejarse a algunos procesos de maduración de peloides donde se emplean aguas termales que en ocasiones pueden alcanzar temperaturas cercanas a las empleadas durante los ensayos.

Los elementos traza potencialmente tóxicos o tóxico/esenciales que se han considerado de especial interés son los siguientes: vanadio (V), cobalto (Co), cromo (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), cinc (Zn), molibdeno (Mo), arsénico (As), antimonio (Sb), bario (Ba), plomo (Pb) y uranio (U). Otros elementos que podrían ser de interés como selenio (Se), cadmio (Cd) y mercurio (Hg) no se han considerado al encontrarse en los análisis preliminares por debajo del límite de detección de la técnica analítica.

La figura 1.15 recoge el esquema de trabajo general de la investigación. En una primera fase se realiza la caracterización de los materiales, tanto aguas minerales (sintéticas y naturales) como arcillas. Posteriormente se realizan diversos ensayos de laboratorio, empleando aguas sintéticas y naturales. Para las primeras, se estudia la influencia de la variación de pH inicial en muestras seleccionadas manteniendo el sodio como catión común; también se estudia la influencia del anión empleado en las aguas en arcillas absorbentes como las bentonitas. De esta manera es posible conocer el comportamiento de la mezcla agua-arcilla (en términos de liberación o retención de elementos traza) en función del tipo de anión y del pH de partida. Para las aguas naturales se estudia la influencia del tiempo de maduración y la influencia de la relación sólido/líquido y la temperatura en la liberación o retención de elementos traza al medio, y las variaciones físico-químicas y composicionales del sólido.

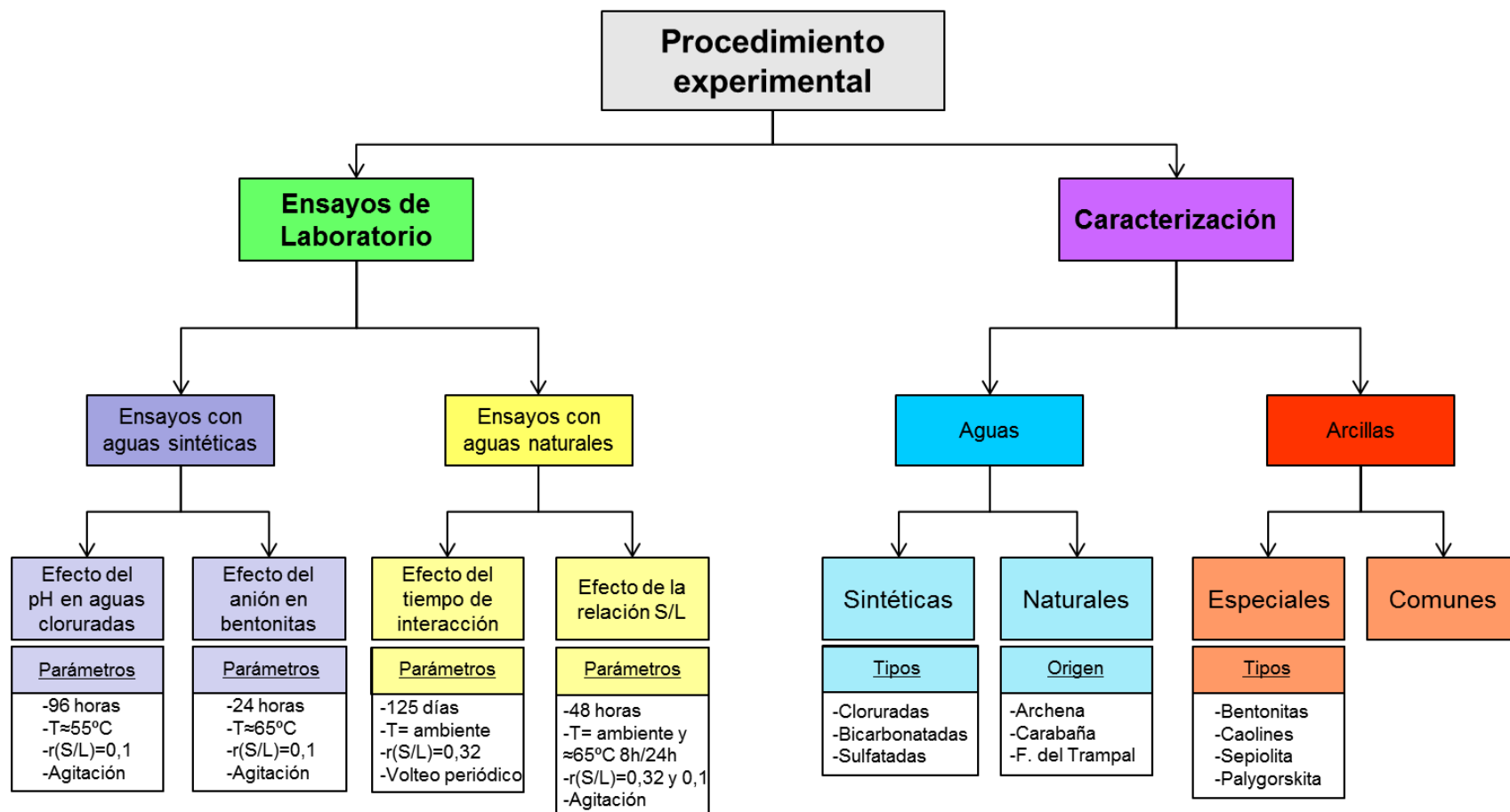


Figura 1. 15. Esquema general de la investigación.

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

II.1. Materiales

II.1.1. Materiales arcillosos

Teniendo en cuenta los objetivos de este trabajo de tesis doctoral se han seleccionado materiales arcillosos y aguas de balneario. Para la realización de algunos ensayos se han empleado aguas elaboradas sintéticamente en el laboratorio que se han denominado aguas salinas sintéticas describiéndose su preparación en el apartado de metodología experimental.

Para realizar una investigación lo más completa posible, se han seleccionado materiales procedentes de distintas zonas geográficas de España, representativas de arcillas comunes y especiales, incluyendo dentro de estas últimas bentonitas, arcillas caoliníticas y arcillas fibrosas. La figura 2.1 muestra la distinta procedencia de los materiales seleccionados. Las muestras fueron suministradas por las empresas: MYTA S.A. (MAD), INNOVARCILLA S.A. (BAI-1, BAI-2, BAI-3, CAR-1 y CAR-2), ECESA. (POV), SÜD-CHEMIE S.A. (MAG, YUN-1, YUN-2, ARC, SES, ESC) y TOLSA S.A. (VIC, CAB-1 y CAB-2).



Figura 2. 1. Procedencia de los materiales arcillosos.

La procedencia y el color de las arcillas según el sistema Munsell están recogidos en la tabla 2.1. Estas arcillas pueden clasificarse en especiales y comunes. Dentro del primer grupo se encuentran las muestras MAD, MAG, YUN-1, YUN-2, ARC, SES, ESC, VIC, CAB-1, CAB-2 y POV. Dentro del segundo grupo se encuentran las muestras BAI-1, BAI-2, BAI-3, CAR-1 y CAR-2. La tabla 2.2 recoge una breve descripción de visu de las muestras arcillosas seleccionadas.

Tabla 2. 1. Siglas, procedencia, tipo y color de las arcillas estudiadas.

Muestra	Procedencia	Tipo de Arcilla	Color Munsell
MAD	Maderuelo	Palygorskita	5YR 5/6 (Marrón)
BAI-1	Bailén	Común	5Y 6/1 (Gris claro)
BAI-2	Bailén	Común	5Y 8/1 (Gris amarillento)
BAI-3	Bailén	Común	10YR 5/4 (Marrón amarillento)
CAR-1	Carboneros	Común	10R 5/4 (Marrón rojizo)
CAR-2	Carboneros	Común	10R 5/4 (Marrón rojizo)
POV	Poveda de la Sierra	Caolín	N9 (Blanco)
MAG	Magán	Bentonita	5Y 6/1 (Gris claro)
YUN-1	Yuncos	Bentonita	5Y 7/2 (Amarillento grisáceo)
YUN-2	Yuncos	Bentonita	5Y 7/2 (Amarillento grisáceo)
ARC	Archidona	Bentonita	5Y 7/2 (Amarillento grisáceo)
SES	Seseña	Bentonita	5Y 6/4 (Verde grisáceo)
ESC	Escullos	Bentonita	5Y 7/2 (amarillento grisáceo)
VIC	Vicálvaro	Sepiolita	5Y 8/1 (Gris amarillento)
CAB-1	Cabañas de la Sagra	Sepiolita	5Y 8/1 (Gris amarillento)
CAB-2	Cabañas de la Sagra	Bentonita	5Y 7/2 (Amarillento grisáceo)

Tabla 2. 2. Descripción de visu de las arcillas estudiadas.

Muestra	Descripción de visu
MAD	Lutita de color crema a rojiza, compacta de aspecto heterogéneo, localmente impregnaciones negras de óxidos de hierro y manganeso. Indicios de carbonatos (HCl 10%).
BAI-1	Arcilla limosa de color grisáceo con laminación, moderadamente compacta, dispersos bioclastos y tinciones ferruginosas. Presenta carbonatos (HCl 10%).
BAI-2	Arcilla margosa de color blanco amarillento, compacta, masiva y homogénea, disperso algún bioclasto. Presenta carbonatos (HCl 10%).
BAI-3	Arcilla limosa de color amarillento, terrosa y compacta, masiva de aspecto homogéneo, muestra evidencias de oxidación de hierro con tonos ocre. Presenta carbonatos (HCl 10%).
CAR-1	La muestra se suministra molida. Presenta un intenso color rojo. Indicios de carbonatos (HCl 10%).
CAR-2	
POV	Arcilla blanca a amarillenta con componente limo-arenoso de cuarzo, poco compacta.
MAG	Lutita verde, compacta y masiva, homogénea y de aspecto céreo.
YUN-1	Lutita crema amarillenta, homogénea y compacta, de aspecto céreo. Indicios de carbonatos (HCl 10%).
YUN-2	
ARC	Lutita verdosa clara, aspecto heterogéneo zonas céricas y otras granulares con morfologías clásticas. En la parte de grano más fino se han identificado pequeñas láminas de mica biotita (<1mm). Presenta carbonatos (HCl 10%).
SES	Lutita gris verdosa, heterogénea, incluye algunas morfologías intraclásticas, impregnaciones oscuras de hierro y manganeso. Presenta carbonatos (HCl 10%).
ESC	Lutita clara casi blanca, compacta y heterogénea, presenta relictos prismáticos de hornblenda de tamaño milimétrico. Indicios de carbonatos (HCl 10%).
VIC	Lutita blanca, homogénea y compacta, masiva. Indicios de carbonatos (HCl 10%).
CAB-1	Lutita blanca a grisácea clara, masiva, homogénea y compacta. Indicios de carbonatos (HCl 10%).
CAB-2	Lutita crema cérica que se recibe en forma de gránulos. Indicios de carbonatos (HCl 10%).

II.1.2. Aguas mineromedicinales

Las aguas mineromedicinales seleccionadas proceden de tres puntos distintos de la geografía española (figura 2.2). El agua denominada CA procede del Balneario de Carabaña en Tielmes de Tajuña (Madrid). El agua AR procede del Balneario de Archena, en Murcia, y el agua de TRA procede del balneario de Fuentes del Trampal situado en Montánchez, Cáceres. El tipo de aguas así como el nombre y la procedencia se recogen en la tabla 2.3.



Figura 2. 2. Localización de las aguas mineromedicinales.

Tabla 2. 3. Siglas, procedencia y tipo de las aguas mineromedicinales muestreadas.

Aguas	Balneario	Procedencia	Tipo de Aguas ¹
AR	Archena	Archena (Murcia)	Cloruradas, sulfuradas
CA	Carabaña	Tielmes de Tajuña (Madrid)	Cloruradas, sulfatadas
TRA	Fuentes del Trampal	Montánchez (Cáceres)	Ferruginosa, bicarbonatada

¹Según Maraver (2004)

II.2. Métodos de análisis

La metodología seguida en la realización de los diversos ensayos se recoge en las secciones correspondientes a los mismos donde se explica el procedimiento seguido y las condiciones de experimentación. La metodología de análisis (figura 2.3) incluye tres tipos de métodos: mineralógicos, geoquímicos y físico-químicos.

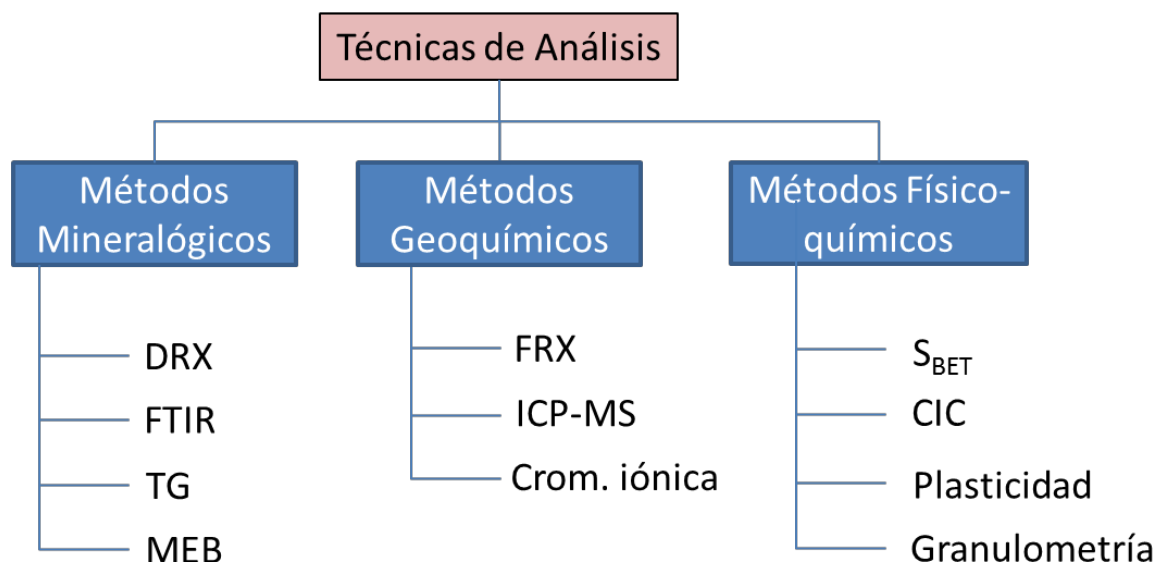


Figura 2. 3. Técnicas analíticas empleadas en la investigación.

II.2.1. Métodos Mineralógicos

La caracterización mineralógica se ha realizado mediante difracción de rayos X, complementada con espectroscopía de infrarrojos, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido.

II.2.1.1. Difracción de rayos X

Los rayos X son ondas electromagnéticas, similares a la luz visible, pero con una longitud de onda mucho menor ($0,1-10\text{\AA}$), por lo que se trata de radiaciones ionizantes muy energéticas. Los rayos X se generan normalmente mediante tubos de vacío, donde un filamento de un metal (generalmente W) que actúa de cátodo es sometido a una corriente eléctrica de varios mA estableciéndose una diferencia de potencial de varios kV entre ese cátodo y un ánodo metálico, que habitualmente es de cobre. En esas condiciones se produce emisión de electrones desde el cátodo al ánodo que impactan con mucha energía, arrancando electrones de las capas más internas de la estructura electrónica del metal que constituye el ánodo. Los "huecos" electrónicos generados requieren la caída de electrones desde capas más externas, generándose así los rayos X característicos de ese elemento metálico. La gran mayoría de la energía que se produce en esos choques electrónicos se disipa en forma de calor lo que implica una refrigeración continua de los tubos mediante circulación de agua.

La materia cristalina se caracteriza por presentar átomos ordenados periódicamente en el espacio. La celdilla unidad es la base que se repite una y otra vez y define al cristal mientras que los planos paralelos de átomos que intersectan la celdilla unidad se utilizan para definir las direcciones y distancias en el cristal (figura 2.4). Los minerales de la arcilla consisten en pequeños cristales que están formados por matrices ordenadas de átomos dispuestas de forma periódica o repetida.

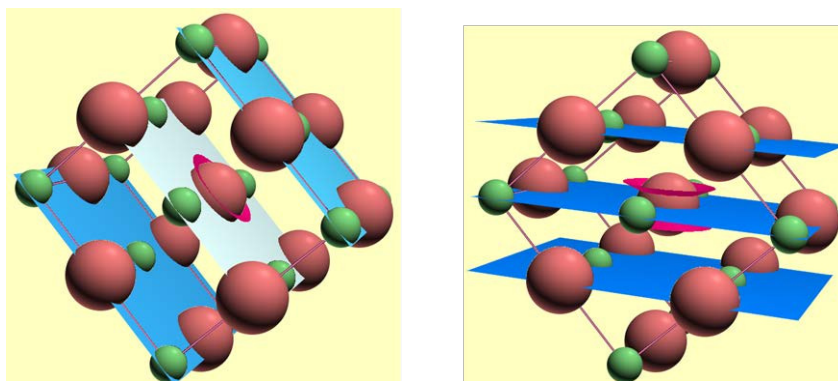


Figura 2. 4. Ejemplo de celda unidad y los planos de átomos.

La difracción de rayos X es una de las técnicas más ampliamente utilizada para caracterizar los minerales (Moore y Reynolds, 1989). Esta técnica se basa en varios principios básicos que se describen a continuación. Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a un ángulo θ , una porción de esta radiación es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La parte no dispersada atraviesa la muestra hasta una segunda capa de átomos donde se repite el proceso. Esta situación se repite en diversas capas de átomos. La mayor parte de la radiación dispersada sufre fenómenos de interferencias destructivas pero habrá una fracción de radiación dispersada que experimentará interferencias constructivas, formando un nuevo frente de ondas y constituyendo la difracción del haz. Para que tenga lugar la difracción deben cumplirse dos condiciones:

1. El espaciado entre las capas de átomos ha de ser de la misma magnitud que la longitud de onda incidente.
2. Los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de una manera regular, como ocurre en el entorno de un cristal.

La Ley de Bragg (figura 2.5) permite conocer cuáles son las condiciones necesarias para que se produzca la difracción. Para planos paralelos de átomos, con un espaciado d_{hkl} entre los planos, la interferencia constructiva solo ocurre cuando se satisface la Ley de Bragg. Como habitualmente los difractómetros trabajan con una longitud de onda de rayos X fija, una familia de planos produce un pico de difracción únicamente a un ángulo específico θ .

El espacio entre planos de difracción determinará la posición del pico, y la intensidad de éste vendrá determinada por los átomos contenidos en el plano difractante. Cuando se realiza una identificación mineralógica, la variación del ángulo del haz incidente se realiza mediante un goniómetro. Habitualmente se emplea el método del polvo policristalino. En dicho método la muestra, previamente molida, presentará miles de cristalitos teóricamente orientados al azar. Al irradiar la muestra con radiación monocromática y variando el ángulo de incidencia con el goniómetro, algunos cristales cumplirán la Ley de Bragg (cuando el plano perpendicular bisecta al haz incidente y difractado) por lo que se producirán interferencias constructivas (figura 2.6).

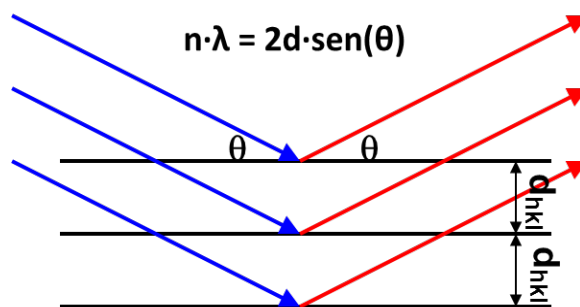


Figura 2. 5. Difracción de rayos X sobre la estructura cristalina. Ley de Bragg.

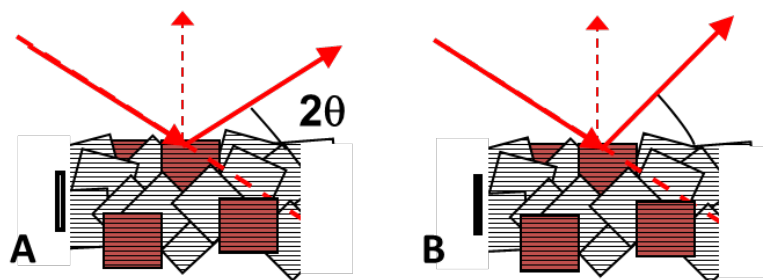


Figura 2. 6. Ejemplo de difracción; en A el plano perpendicular bisecta al haz incidente y difractado. En B no se cumple este fenómeno.

El análisis mineralógico se ha basado, fundamentalmente en el estudio de las muestras por difracción de rayos X (DRX). En la determinación de las fases minerales presentes se ha empleado el método de polvo cristalino para la muestra total en todas las arcillas. Para el estudio de la fracción arcillosa (<2 μm), se han estudiado los agregados orientados secados al aire y tratados con etilenglicol y térmicamente (550°C) en todas las muestras. El difractómetro utilizado (figura 2.7) ha sido un PANalytical X-Pert Pro de tubo de cobre de foco fino (1,5405 Å). El software utilizado ha sido el X-Pert Highscore de PANalytical y la base de datos ICDD Set 1-47 (International Center for Diffraction Data). Las condiciones de medida se expresan en la tabla 2.4.



Figura 2. 7. Equipo de difracción de rayos X.

Tabla 2. 4. Condiciones de medida del equipo de difracción de rayos X.

Condiciones de Medida	
Voltaje	40 kV
Intensidad	40 mA
Intervalo de barrido (2θ)	2°-70° (Polvo cristalino) 2°-32° (Agregado orientado)
Tamaño de paso (2θ)	0,0170°

II.2.1.1.1. Análisis mineralógico de la muestra total y fracción arcilla

La muestra total debe estar seca y perfectamente molida. Si la textura de la misma no resulta untuosa, se homogeneiza en un mortero de ágata y se pasa a través de un tamiz de 63 μm . Es importante que el tamaño de partículas obtenido por la molienda sea pequeño y homogéneo, pues de ello depende la calidad del análisis de los componentes de la muestra.

Para el correcto estudio de los minerales de la arcilla en la fracción arcilla (<2 μm) se elaboran agregados orientados (Moore y Reynolds, 1989). El objetivo del agregado orientado es facilitar la identificación de los minerales de la arcilla, para ello las partículas con forma de lámina de los filosilicatos se orientan de manera que en la difracción se recogen preferentemente las reflexiones correspondientes a los planos 00l. De esta forma los picos de las mismas ganan en intensidad y permiten una mejor identificación de los constituyentes. A partir de una muestra se elaboran tres agregados orientados: secado al aire, glicolado y con tratamiento térmico. La comparación de los correspondientes tres difractogramas permite diferenciar los minerales de la arcilla, teniéndose en cuenta el espaciado de la reflexión principal, el desplazamiento de reflexiones (hinchamiento) en el tratamiento con etilenglicol y el desplazamiento o desaparición de reflexiones cuando se trata el agregado orientado a 550°C.

Para realizar este análisis de arcillas, es necesario extraer previamente la fracción correspondiente. Para ello se toman 20 g de muestra y se dispersan en un litro de agua con 10 cm^3 de agente dispersante. El agente dispersante se prepara mediante disolución en caliente de 35,7 g de hexametáfosfato de sodio y 7,9 g de Na_2CO_3 . La muestra permanece en el agitador rotatorio durante toda la noche. A continuación se pasa a probetas y se enrasa a un litro, realizándose la extracción de la muestra en función del tiempo calculado para la temperatura ambiente según la Ley de Stokes. Tras la separación de la fracción arcilla se han preparado tres agregados orientados que se dejan secar a una temperatura inferior a 30°C. Uno de los agregados se analiza mediante difracción de rayos X obteniéndose el difractograma de la muestra orientada secada al aire. Para la solvatación con etilenglicol, el segundo agregado se coloca en una placa Petri en cuya base hay un filtro con gotas de etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$). Se deja en esta atmósfera saturada al menos 48 horas y se pasa por el difractómetro de rayos X. A la tercera preparación se le realiza un tratamiento térmico consistente en calentar en horno a 550°C durante dos horas, pasándose posteriormente también por el difractómetro de rayos X. Los tres difractogramas obtenidos con el método de los agregados orientados permiten diferenciar los distintos minerales de la arcilla en función de su comportamiento con los diferentes tratamientos (tabla 2.5).

Tabla 2. 5. Efecto de algunos tratamientos sobre el espaciado basal de algunos minerales de la arcilla (Brown et al., 1984).

Mineral	Al Aire	Etilenglicol	500-600°C
Caolinita	7 Å	7 Å	Desaparece
Illita	10 Å	10 Å	10 Å (aumenta)
Esmectita-Ca	14,5 Å	17 Å	10 Å
Esmectita-Na	12,5 Å	17 Å	10 Å
Sepiolita	12,2 Å	12,2 Å	10,4 Å
Palygorskita	10,5 Å	10,5 Å	9,2 Å

La illita se identifica fácilmente, presentando su reflexión principal (001) en el agregado secado al aire a 10 Å. El tratamiento de solvatación con etilenglicol no varía la posición de la reflexión mientras que en el tratamiento térmico no varía la posición de reflexión pero sí aumenta su intensidad.

La esmectita secada al aire presenta su reflexión principal (001) a 12-14 Å dependiendo del cation interlamilar. Cuando se somete a tratamiento de solvatación con etilenglicol, la esmectita hincha, produciéndose un desplazamiento de la reflexión hasta alrededor de 17 Å. Cuando se trata la muestra a 550°C, la reflexión se desplaza hasta los 10 Å, debido al colapso de la estructura de la esmectita.

En el caso de la esmectita es importante puntualizar que el espaciado de su reflexión principal (espaciado basal) varía en función del tipo de cationes predominantes en el espacio interlamilar. Así comúnmente este espaciado corresponde a 14-15 Å con cationes interlaminares divalentes, sin embargo cuando por un proceso natural o artificial la esmectita presenta predominio de Na⁺ (y/o K⁺) en la interlámina, el espaciado se desplaza a 12-13 Å. A pesar de esta diferencia el comportamiento de ambas esmectitas ante los tratamientos con etilenglicol y térmico a 550°C son similares. En los agregados orientados preparados en este trabajo el empleo de un dispersante rico en sodio, ha provocado un intercambio catiónico en las muestras, lo que justifica que las esmectitas presenten su d(001) aproximadamente a 12-12.5 Å, en la muestra secada al aire.

La caolinita presenta su reflexión principal alrededor de 7 Å en el agregado orientado secado al aire, permaneciendo inalterada en el tratamiento con etilenglicol pero desapareciendo (amorfización) al ser sometida a 550°C. Con la excepción de la muestra de arcilla caolinítica el bajo contenido de caolinita en las muestras ha hecho innecesario el empleo de dimetilsulfóxido para diferenciar este mineral de clorita.

La palygorskita muestra su reflexión principal a 10,5 Å en la muestra secada al aire, y no varía con el tratamiento de solvatación por etilenglicol. En el tratamiento térmico, el pico se desplaza a 9,2 Å.

En el caso de la sepiolita, la muestra secada al aire presenta su reflexión principal a 12,2 Å, mostrando un ligero desplazamiento por el tratamiento con etilenglicol. El tratamiento térmico desplaza el pico a 10,4 Å por plegamiento de la estructura de la sepiolita.

A la hora de cuantificar (realmente semicuantificar) los minerales identificados en cada una de las muestras analizadas, tanto en la muestra total como en la fracción arcilla, se ha empleado el método de los poderes reflectantes, cuyos valores se recogen en la tabla 2.6 (Schultz, 1964; Van der Marel, 1966; Barahona 1974; Martín Pozas, 1978). En los agregados orientados glicolados se ha realizado la medida del parámetro FWHM (anchura a media altura) en esmectita e illita y del tamaño de cristalito aplicando la ecuación de Scherrer mediante el programa Xpowder.

Tabla 2. 6. Poderes reflectantes empleados (Schultz, 1964; Van der Marel, 1966, Barahona, 1974; Martín Pozas, 1978).

Mineralogía total	Pr	Mineralogía total	Pr	Fracción arcilla	Pr
Filosilicatos (4,45Å)	0,15	Anfíbol (8,44Å)	1,00	Palygorskita (10,5Å)	0,75
Cuarzo (4,26Å)	0,70	Zeolita (8,99Å)	0,80	Illita (10 Å)	1,00
Calcita (3,03Å)	1,00	Pirita (2,69Å)	1,00	Caolinita (7,15 Å)	2,00
Dolomita (2,89Å)	1,00	Yeso (7,56Å)	1,50	Esmectita (17 Å)	4,00
Feldespato K (3,24Å)	1,00	Cristobalita (4,07Å)	0,60	Clorita (7 Å)	2,00
Plagioclasas (3,19Å)	1,00	Hematites (2,69Å)	0,79	Sepiolita (12 Å)	1,00

II.2.1.2. Espectroscopía de Absorción Infrarroja (FT-IR)

Dentro de las técnicas espectroscópicas, la espectroscopía de Infrarrojos es especialmente interesante para el estudio de las arcillas. Es una técnica no destructiva que suministra información única sobre el tipo de mineral de la arcilla, su estructura y composición química (Farmer, 1974).

La espectroscopía infrarroja (IR) investiga las propiedades vibracionales de las moléculas (el movimiento oscilante de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio). Las moléculas, los grupos atómicos o la red entera de los cristales son capaces de interactuar con la radiación infrarroja.

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones: infrarrojo cercano (NIR, 12000-4000 cm^{-1}), infrarrojo medio (MIR, 4000-400 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (FIR, 400-40 cm^{-1}). Cuando la energía de la radiación infrarroja coincide con la energía de una vibración específica y el momento dipolar cambia durante esa vibración, se produce absorción. Esta absorción depende de manera crítica de la masa atómica y de las características de los enlaces interatómicos. Por ello, existen diferentes tipos de enlaces que absorben radiación infrarroja de diferente energía. Estos enlaces interatómicos pueden vibrar de diferente manera y por tanto, un enlace individual puede absorber más de una frecuencia infrarroja.

Hay dos tipos principales de vibración: las denominadas vibraciones de tensión (*stretching*), y las de deformación (*bending*) (figura 2.8). La vibración de tensión produce un cambio en la distancia interatómica a lo largo del enlace de dos átomos, mientras que las de deformación modifican el ángulo entre dos enlaces.

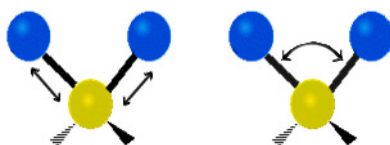


Figura 2. 8. Vibración de tensión (izquierda) y de deformación (derecha) de una molécula.

De las técnicas empleadas en infrarrojos, la más usada es la de infrarrojos por transformada de Fourier o FTIR. La región más importante a la hora de estudiar minerales de la arcilla es la región del infrarrojo medio (MIR, 4000-400 cm^{-1}) donde se muestran bandas de absorción bien definidas que corresponden a vibraciones fundamentales tanto de tensión (ν) como de deformación (δ) de las unidades estructurales de las arcillas, por ejemplo los grupos SiO y OH. Las vibraciones de tensión y deformación de los grupos OH absorben en las regiones comprendidas entre 3700-3500 and 950-650 cm^{-1} mientras que en el caso del grupo Si-O, los modos de vibración de tensión ocurren entre 1050-

1000 cm^{-1} y entre 550-400 cm^{-1} para los de deformación. La figura 2.9 muestra un ejemplo de un diagrama interpretado de FTIR para una saponita.

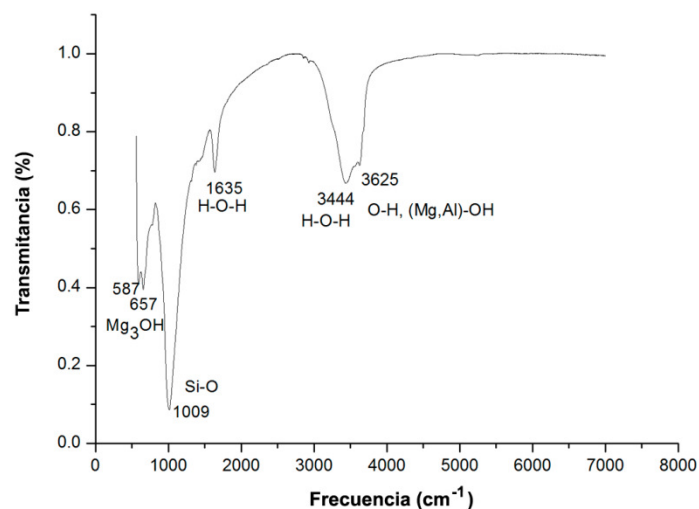


Figura 2. 9. Ejemplo de diagrama de FTIR de una saponita (Casás et al., 2013).

El equipo empleado ha sido un espectrómetro de infrarrojos por Transformada de Fourier Bruker IFS 60v estándar. Las muestras se molieron con KBr y se comprimieron en una prensa de 15 toneladas GRASEBY SPECAC. El espectro de trabajo tiene una resolución de 2 cm^{-1} en modo de transmisión en la región de 550 a 4000 cm^{-1} .

II.2.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico incluye diversas técnicas para la caracterización de minerales de la arcilla (Paterson y Swaffield, 1987). Las más importantes son el análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis termogravimétrico (TGA).

El Análisis Termogravimétrico (ThermoGravimetric Analysis, TGA) se realiza para determinar cambios de masa basados en calentamiento para obtener una curva de pérdida de masa. Su derivada (DTG) muestra picos (máximos o mínimos) donde se producen los cambios de masa. El equipo empleado es un TGA Q-500 thermobalance (figura 2.10). La muestra, previamente tarada se introduce en el equipo, previa calibración del horno en peso y temperatura. La muestra se tara automáticamente y el equipo la introduce en el horno, que aumenta progresivamente la temperatura mientras registra variaciones de peso (en %) y la derivada de éste ($^{\circ}\text{C}/\%$).



Figura 2. 10. Equipo TA Q-500 thermobalance (TA Instruments).

Habitualmente en el análisis térmico de los minerales de la arcilla se producen las siguientes reacciones térmicas (Brindley y Lemaitre, 1987): 1-Baja temperatura (<400°C): Pérdida de agua molecular del espacio interlamilar en fases hinchadas (esmectita) y/o canales en minerales de la arcilla fibrosos (sepiolita, palygorskita). El agua está asociada habitualmente a cationes hidratados. 2-Temperatura intermedia (400-750°C): Deshidroxilación y formación de fases deshidroxiladas. 3-Alta Temperatura (>750°C): Recristalización y neoformación.

II.2.1.4. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido o MEB emplea un microscopio electrónico con el que se barre mediante un rastreo programado la superficie de un sólido con un haz de electrones de energía elevada. Este haz provoca en la superficie una serie de señales entre las que se incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fotones debidos a fluorescencia de rayos X y a otros fotones de distintas energías. Los dos primeros, retrodispersados (BSE) y secundarios (SE), son los más empleados para microscopía electrónica de barrido. El resultado es una imagen de la superficie de la muestra, con posibilidad de obtener en ocasiones un análisis puntual (EDX) de la zona analizada (McHardy y Birnie, 1987).

El microscopio electrónico de barrido (figura 2.11) proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que se estudian. Para su estudio las muestras son primero fracturadas para obtener superficies limpias. Debido a que no todas las muestras conducen la electricidad, se realiza un recubrimiento con una película metálica (generalmente oro). La metalización se realiza en una cámara donde se aplica un vacío, típicamente de 10^{-4} torr o inferior.

El detector más común es el detector de centelleo, que funciona de manera similar a los empleados en otras técnicas como rayos X, aunque también se emplean detectores semiconductores. Los rayos X emitidos por la muestra pueden ser analizados por el equipo lo que permite obtener análisis puntuales de la muestra. El microscopio utilizado ha sido un S-3000N con detector ESED acoplado a un analizador EDX de Oxford Instruments, modelo ICAX-sight.



Figura 2. 11. Microscopio Electrónico de Barrido S-3000N.

II.2.2. Métodos geoquímicos

Los análisis químicos se han llevado a cabo mediante fluorescencia de rayos X en los componentes sólidos y mediante espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo y cromatografía iónica en aguas y extractos.

II.2.2.1. Fluorescencia de Rayos X

Cuando un haz de rayos X primario incide y atraviesa un material absorbente, se produce una disminución de la intensidad incidente debido a fenómenos de absorción y de dispersión. Este fenómeno de absorción ioniza los átomos del material expuesto. Los fenómenos de dispersión son despreciables a la longitud de onda a la que se produce el fenómeno de absorción.

Una vez que se ha producido la absorción de rayos X, con la subsiguiente ionización del átomo, éste queda en un estado energético de excitación que resulta muy inestable por lo que inmediatamente se producen transiciones electrónicas desde las capas más externas para ocupar las vacantes que quedan en las capas internas. Durante esta transición se emite un fotón desde el átomo. Esta luz fluorescente se la denomina "rayos X característicos" del elemento. La energía del fotón emitido será idéntica a la diferencia de energías entre los dos orbitales ocupados por el electrón que realiza la transición. Esta diferencia de energía entre las dos capas de orbitales específicos, para un elemento dado, es siempre la misma y por tanto el fotón emitido cuando un electrón se desplaza entre esos dos niveles, siempre tendrá la misma energía. Por ello, determinando la energía (longitud de onda) de la radiación de rayos X (fotón) emitida por un elemento en particular, es posible identificar dicho elemento (Skoog et al., 2001).

Esta técnica se ha utilizado para la determinación de los elementos mayoritarios (mayores) y elementos traza en las muestras sólidas. El equipo utilizado ha sido un espectrómetro MagiX de PANalytical, con un tubo de Rh y software MagiX (figura 2.12, izquierda).



Figura 2. 12. Equipo de Fluorescencia de Rayos X (izquierda) y perladora Perlex³ de Panalytical empleada en la fusión de perlas (derecha).

II.2.2.1.1. Análisis de elementos mayores

La muestra debe estar seca y molida a un tamaño de partícula inferior a 200 mallas (0,074 mm). Se mezclan 0,3 g de la muestra con 5,5 g de tetraborato de Litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), que actúa como fundente, hasta la completa homogeneización. Se introduce la mezcla en un crisol de Pt:Au (95:5) y éste a su vez en la perladora automática PERLEX[®] de Philips (Figura 2.12, derecha), para proceder a la fusión de la mezcla (a 1200°C). El crisol es sometido a una agitación para conseguir una buena homogeneización de la mezcla fundente y muestra. La mezcla fundida se deposita sobre un platillo de Pt:Au:Rh (88:3:9) obteniéndose, por enfriamiento, una perla que se mide directamente en el espectrómetro. La tabla 2.7 indica los elementos mayores medidos por fluorescencia de rayos X y sus límites de detección. El Na_2O se determina por absorción atómica y la pérdida por calcinación se determina mediante tratamiento a 950°C y análisis gravimétrico.

Tabla 2. 7. Relación de elementos mayores medidos por FRX y su límite de detección.

Medida	L.Detección (%)	Medida	L.Detección (%)
<i>SiO₂</i>	0,1	<i>MnO</i>	0,05
<i>Al₂O₃</i>	0,1	<i>K₂O</i>	0,1
<i>Fe₂O₃</i>	0,1	<i>MgO</i>	0,1
<i>CaO</i>	0,1	<i>Na₂O</i>	0,065
<i>TiO₂</i>	0,05	<i>PPC</i>	–*

* Límite de detección 0,0001g

II.2.2.1.2. Análisis de elementos traza

La muestra debe estar seca y molida. Se mezclan 8 g de muestra con 4 mL de una resina plástica de polimetilmetacrilato (nombre comercial Elvacite[®]) que actúa de aglomerante y diluyente de baja absorción, hasta completa homogeneización y se llevan a una prensa Herzog HTP60, donde se ejerce una presión de 40 Tm/cm². Se obtiene una pastilla que se mide directamente en el espectrómetro con el programa Protrace 2. La tabla 2.8 muestra los elementos analizados y sus respectivos límites de detección.

Tabla 2. 8. Elementos traza medidos por FRX y sus límites de detección.

Elemento químico	L.Detección (µg/g)	Elemento químico	L.Detección (µg/g)
<i>V</i>	2.73	<i>Pb</i>	1.12
<i>Cr</i>	1.50	<i>Th</i>	1.50
<i>Co</i>	2.41	<i>U</i>	1.20
<i>Ni</i>	1.01	<i>Cd</i>	10.00
<i>Cu</i>	1.35	<i>Se</i>	1.00
<i>Zn</i>	0.55	<i>Sb</i>	2.37
<i>As</i>	2.68	<i>Mo</i>	0.39
<i>Ba</i>	8.41		

II.2.2.2. Espectroscopia de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento inductivo (ICP-MS)

La espectrometría de masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) es una técnica de análisis inorgánico que es capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (ng/l a mg/l). Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo coste económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica desde Li a U de manera simultánea en no más de un par de minutos (Skoog et al., 2001). Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos etc. El instrumento de ICP-MS se usa ampliamente en muchas industrias incluidas las ambientales, geológicas, químicas, nucleares, clínicas y laboratorios de investigación, como herramienta clave para la determinación de elementos traza. El equipo empleado en el análisis es un Agilent ICP-MS 7700 series.

El instrumento de ICP-MS (figura 2.13) utiliza un plasma (ICP) como fuente de ionización y un analizador espectrómetro de masas (MS) para detectar los iones producidos. Puede realizar análisis tanto cualitativos como cuantitativos y debido a que utiliza un analizador de masas, también es capaz de medir isótopos (relaciones isotópicas).

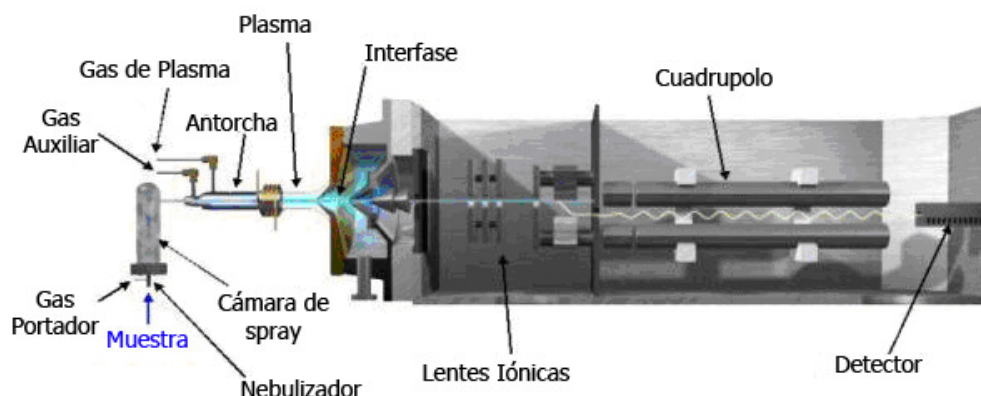


Figura 2. 13. Esquema de un ICP-MS (adaptado de <http://www.chem.agilent.com/>).

En general, las muestras líquidas se introducen por medio de una bomba peristáltica al nebulizador donde se forma el aerosol de la muestra. Una cámara de spray de doble paso asegura que al plasma llegue un aerosol consistente. El gas argón (Ar) se introduce a través de una serie de tubos concéntricos de cuarzo, que forman el ICP. La antorcha se localiza en el centro de una bobina de radiofrecuencia (RF) a través de la cual pasa la energía de radiofrecuencia. La intensidad del campo de radiofrecuencia provoca colisiones entre los átomos de Ar, generando un plasma de alta energía. El aerosol de la muestra, se descompone instantáneamente dentro del plasma (ya que la temperatura del plasma es del orden de 6000 a 10000K) atomizando e ionizando la muestra de manera simultánea. Los iones producidos se extraen del plasma hacia la región del espectrómetro de masas que se encuentra en alto vacío (típicamente 10^{-4} Pa). El vacío se mantiene constante mediante bombeo diferencial: los iones del analito se extraen a través de un par de orificios, conocidos como conos de skimmer.

Los iones del analito (figura 2.14) se enfocan mediante una serie de lentes iónicas hacia el analizador de masas cuadrupolar, que separa los iones en base a su relación masa/carga. El término

cuadrupolo es descriptivo ya que el analizador de masas consta de cuatro varas de acero inoxidable paralelas entre sí en las cuales se combinan radiofrecuencias y corriente continua. La combinación de éstas permite al analizador transmitir solamente los iones de una relación masa/carga determinada.

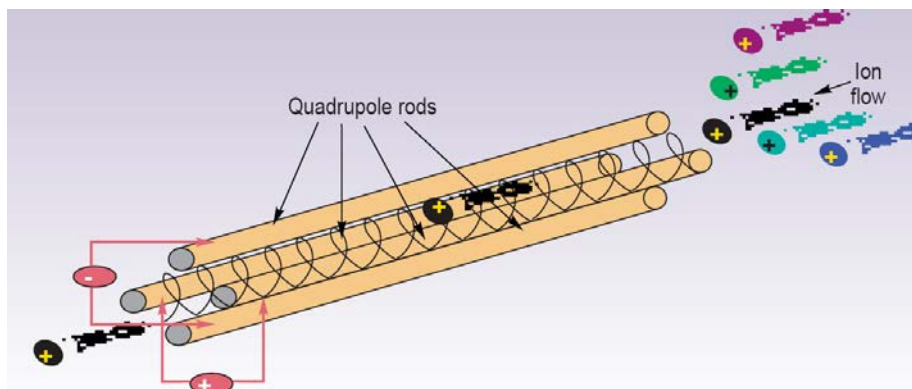


Figura 2. 14. Esquema de un cuadrupolo.

Finalmente, los iones alcanzan el detector donde se miden utilizando un multiplicador de electrones, y son recogidos por un contador para cada número másico. El espectro de masa generado es extremadamente simple. Cada isótopo elemental aparece a una masa diferente (por ejemplo, el ^{27}Al aparecería a 27 umas) con un pico de intensidad directamente proporcional a la concentración inicial de ese isótopo en la solución de la muestra. Los límites de detección de la técnica, se muestran en la tabla 2.9.

Tabla 2. 9. Límites de detección en ICP-MS.

Elemento	L.detección ($\mu\text{g/L}$)	Elemento	L.detección ($\mu\text{g/L}$)
Be	0,10	Cu	0,20
Cr	0,10	Zn	0,30
Ni	0,10	Pb	2,00
Ag	0,10	Se	3,00
Mo	0,10	Al	1,00
As	0,10	Fe	15,00
Cd	0,10	Mn	0,50
Sb	0,10	As	0,05
Ba	0,10	Hg	0,50
Ta	0,10	Tl	0,05
Th	0,10	V	0,20
U	0,10	Co	0,20

II.2.2.3. Cromatografía iónica

La Cromatografía Iónica es una variante de la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC). Es un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico (Skoog et al., 2001). Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes sufren una separación debido a las diferentes retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector

(conductimétrico, amperométrico, UV...) donde se registra la señal obtenida con respecto al tiempo de retención. El resultado son unos cromatogramas donde la posición de los máximos nos indica el ión presente (carácter cualitativo) y su área nos indica que cantidad existente de dicho ion (carácter cuantitativo).

Dentro de los análisis es posible determinar, entre otros, los aniones F^- , Cl^- , NO_2^{2-} , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , etc.

El equipo empleado ha sido un cromatógrafo iónico *881 Compact IC pro Metrohm*. La precolumna es una *Metrosep A Supp 4/5* y la columna de separación aniónica es una *Metrosep A Supp 7-250/4mm*. La temperatura de trabajo de la columna es de 45°C a una presión máxima de 18 MPa. Se emplea como volumen de muestra una cantidad de 50 µL en un flujo máximo de 0,8 mL/min. El detector empleado es un detector electroquímico *Metrohm Suppressor Module (MSM)*. Mediante el empleo de soluciones patrón de F^- , BrO_3^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- y SO_4^{2-} se realizan rectas de calibrado para posteriormente determinar las muestras problema, dando el equipo directamente las lecturas en concentraciones (mg/L).

II.2.3. Métodos Físico-Químicos

Dentro de los métodos físico-químicos se han incluido las determinaciones de superficie específica BET, capacidad de intercambio catiónico, plasticidad y análisis granulométrico.

II.2.3.1. Análisis de Superficie Específica (BET)

La superficie específica se define como el área de las partículas por unidad de masa de material. La ecuación BET es la siguiente (figura 2.15):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \frac{C-1}{V_M \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

V_M = volumen de la monocapa
 V = volumen adsorbido
 P = presión sobre la muestra
 P_0 = presión de vapor de saturación
 C = constante

$$A_{BET} = V_m \cdot N \cdot A_m$$

Figura 2. 15. Ecuación B.E.T. (Brunauer et al., 1938).

Donde A_m equivale al área de la sección de la molécula que actúa de adsorbato y se asume que para el nitrógeno este valor es de 0,162 nm² (o 16,2 Å²) a 77K. N representa el número de Avogadro, y V_m es el volumen de la monocapa (Rodríguez Renuncio et al., 2000).

La base de la técnica es sencilla. La muestra, que está contenida en un tubo al vacío, se enfría a temperatura criogénica y luego es expuesta a un gas de análisis en una serie de presiones controladas de manera precisa. Con cada incremento de presión, el número de moléculas adsorbidas en la superficie aumenta. La presión a la cual ocurre el equilibrio de adsorción se registra y se aplica la ley de los gases universales para determinar la cantidad de gas adsorbido. Según ocurre la adsorción, el grosor de la capa adsorbida aumenta (figura 2.16). Algunos microporos de la superficie se llenan rápidamente, posteriormente la superficie libre se cubre totalmente y finalmente los poros más grandes se llenan. El proceso puede continuar hasta llegar al punto de condensación global del

gas de análisis. Después puede comenzar un proceso de desorción en donde la presión sistemáticamente se reduce y como consecuencia se liberan las moléculas adsorbidas. Igual que en el proceso de adsorción, se cuantifica la cantidad de gas intercambiado en la superficie del sólido. Estos dos pares de datos describen las isothermas de adsorción y desorción. El análisis de las isothermas proporciona información acerca de las características superficiales del material.

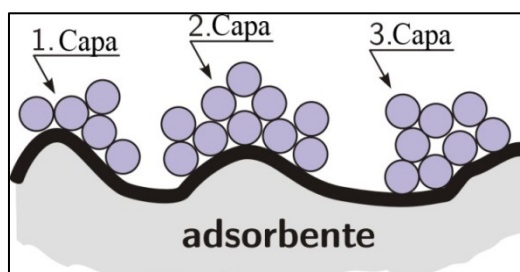


Figura 2. 16. Llenado de capas según el modelo B.E.T.

Los análisis se han realizado a partir de isothermas de adsorción de N_2 a 77K en un microporosímetro *Micromeritics ASAP 2020* (figura 2.17), utilizando la muestra previamente desgasificada durante 20 horas a 100°C. La superficie específica se determinó aplicando el procedimiento convencional de Brunauer Emmett y Teller, BET (Brunauer et al., 1938). La resolución mínima que tiene el equipo ASAP 2020 es de 0,5 m²/g.



Figura 2. 17. Equipo Micromeritics ASAP 2020.

II.2.3.2. Capacidad de Intercambio Catiónico

El intercambio iónico es el proceso reversible donde las partículas sólidas ad-absorben iones de la fase acuosa y se liberan otros iones en cantidades equivalentes, estableciéndose un equilibrio entre ambas fases.

Este intercambio iónico se origina por desequilibrios eléctricos de las partículas arcillosas, ya que para que se neutralicen las cargas es necesario adsorber iones, de manera que éstos se quedan retenidos débilmente y son susceptibles de ser intercambiados. Como es evidente, a mayor superficie es posible fijar más iones, que a su vez también depende de si la arcilla está más o menos desequilibrada. Las causas de estos desequilibrios suelen deberse a dos factores: sustituciones isomórficas dentro de la estructura laminar de los filosilicatos, y la disociación de grupos funcionales en bordes y superficies externas de arcillas y compuestos orgánicos. En el primer caso, la carga

negativa originada es permanente y no depende de otros factores, mientras que en el segundo caso el pH es un factor que la hace variar.

En función del tamaño y carga de los cationes de cambio, se obtendrá una capacidad de intercambio mayor o menor. Por ello, cationes divalentes y trivalentes pueden aumentar la capacidad de cationes de intercambio, mientras que moléculas de gran tamaño pueden disminuir esta capacidad. Como ya se ha mencionado, el pH también puede influir considerablemente en la capacidad de intercambio catiónico.

Los cationes más frecuentes en el análisis de capacidad de intercambio catiónico son el Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . La capacidad de intercambio catiónico se mide en centimoles de carga por kilogramo ($\text{cmol}(+) \cdot \text{Kg}^{-1}$) equivalentes a los miliequivalentes por cada 100g de muestra. Esta medida indica cuántos cationes pueden intercambiarse y neutralizar las cargas de 100g de muestra.

El método empleado para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico ha sido la del acetato amónico (Bain y Smith, 1987) (figura 2.18). Se le añade a 5 g de muestra, 50 mL de NH_4OAc 1N y pH 7 en un vaso de precipitados y se deja reposar 24 horas. Tras este periodo de tiempo, se realiza una filtración en embudo büchner y matraz kitasato, para eliminar los cationes de cambio desplazados. Se realizan lavados posteriores de acetato amónico para asegurar que todos los cationes de cambio estén desplazados y se deja secar la muestra en el papel de filtro. Una vez seco se recupera la muestra y se introduce en tubos de centrífuga de 50 mL junto con 30 mL de etanol al 96%. Este tubo se voltea durante 10 minutos y después se centrifuga a 7000 rpm. Se recupera el sobrenadante y se le realiza el test de Meßner. Si es positivo (coloración en el sobrenadante) se repite el proceso de lavado con etanol, volteo y centrifugación. Si es negativo (sobrenadante transparente) se deja reposar hasta que evapore el etanol. Finalmente, se realiza una digestión/destilación Kjeldahl empleando la muestra, 300 mL de agua, 10 g de NaCl y 40 mL de NaOH 1N. En el matraz erlenmeyer donde se recoge la destilación se añaden 50 mL de ácido bórico al 4% e indicador rojo de metileno. Cuando se termina la digestión se realiza una valoración ácido-base con HCl 0,1N que finaliza cuando el color del matraz Erlenmeyer vira a rosa. Con el valor obtenido de la valoración se realiza el siguiente cálculo:

$$\text{CIC} (\text{cmol}(+) \cdot \text{Kg}^{-1}) = V_{\text{HCl}} (\text{mL}) \cdot N_{\text{HCl}} \cdot 100 / \text{Peso} (\text{g})$$

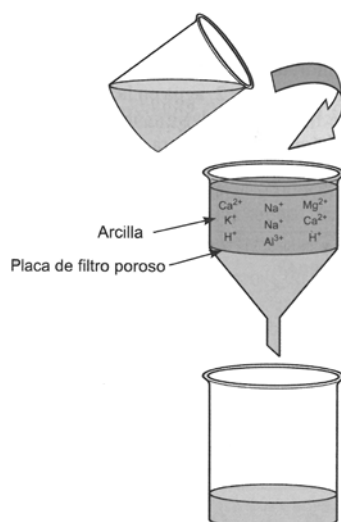


Figura 2. 18. Esquema del procedimiento inicial para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (Modificado de Carretero y Pozo, 2007).

II.2.3.3. Plasticidad (Límites de Atterberg)

La plasticidad es la propiedad física que presenta un material al que se le aplica un esfuerzo, deformándose de forma continua o irreversible sin llegar a la rotura. Los principales factores que afectan a la plasticidad son: estado de agregación, granulometría y forma de las partículas arcillosas, mineralogía, grado de estructuración de las pastas (defloculación y floculación), tipo de cationes de cambio y carga eléctrica (Carretero y Pozo, 2007).

Para determinar la plasticidad de un material se emplean los límites de consistencia o de Atterberg, definidos por este autor en 1911. Los más habituales son el límite plástico, límite líquido y el índice de plasticidad. El límite plástico es el valor (en porcentaje de peso de arcilla seca en estufa) de la humedad mínima a partir de la cual la arcilla pierde su comportamiento plástico. El límite líquido es el contenido de agua a partir del cual el material es capaz de fluir. La diferencia de estos dos términos conforma el índice de plasticidad. La cuchara de Casagrande se emplea para determinar el límite líquido en términos de valores de humedad para pasar del estado sólido al líquido. Las dimensiones de la cuchara de Casagrande están especificadas en la norma *ASTM D4318 (Standard Test method for Liquid Limit, Plastic Limit and Plasticity Index of Soils)*.

Para determinar el límite líquido se coloca parte de la muestra (aproximadamente 100 g) en la copa y se extiende hasta que quede una superficie lisa que cubra la misma, tan fina como sea posible siempre con un grosor máximo de 10 mm. Es imprescindible que la superficie no presente burbujas ocluidas. Tras eliminar el exceso de material, se utiliza un acanalador (conforme al estándar utilizado) y se realiza una hendidura en la superficie de la muestra procurando que el borde inferior del acanalador esté en contacto con la cuchara. El punto de finalización del experimento se sitúa cuando el material a ambos lados de la hendidura trazada con el acanalador se junta en una longitud aproximada de 13 mm. Es necesario recoger parte de la zona que se ha unido y calcular el porcentaje de humedad por gravimetría. Representando varios porcentajes de humedad y sus números de golpes correspondientes en una gráfica semilogarítmica (número de golpes en la escala logarítmica y el porcentaje de humedad en la escala normal) se puede obtener el valor de humedad correspondiente a 25 golpes que se corresponde con el límite líquido de la muestra.

La norma define el límite plástico de un material como la humedad más baja con la que pueden formarse cilindros de 3 mm de diámetro, rodando dicho material entre los dedos de la mano y una superficie lisa hasta que los cilindros comiencen a resquebrajarse. Posteriormente se calcula el porcentaje de humedad por gravimetría. Se trata de un ensayo complementario con el límite líquido para calcular el índice de plasticidad de un material.

Se define el índice de plasticidad (IP) como la diferencia entre el límite líquido (LL) y el límite plástico (LP). La tabla 2.10 recoge una recopilación de valores de plasticidad para diversos minerales de la arcilla, y la figura 2.19, conocida como carta de plasticidad de Casagrande permite interpretar los resultados obtenidos.

Tabla 2. 10. Valores de plasticidad típicos de algunos minerales de la arcilla, en % (Carretero y Pozo, 2009).

Material	LL	LP	IP
Esmectita	148-495	26-93	90-402
Caolinita	46-74	31-33	13-43
Illita	76-93	29-32	47-61
Sepiolita	208	116	92
Palygorskita	116	232	108
Halloysita	38-58	54-65	7-16

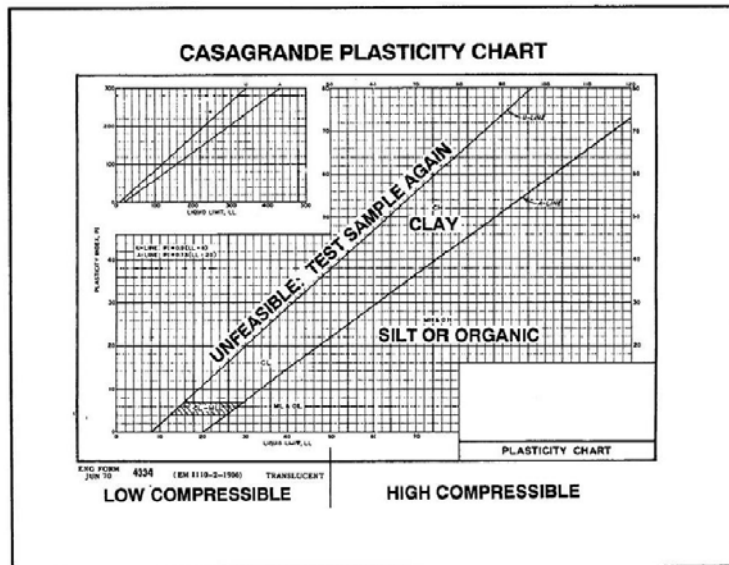


Figura 2. 19. Carta de plasticidad de Casagrande.

II.2.3.4. Análisis Granulométrico

El análisis granulométrico se ha realizado con un equipo Sedigraph 5100 (figura 2.20). El Sedigraph utiliza un haz fino colimado de rayos X para medir directamente la concentración relativa de masa de las partículas en un medio líquido. Primero se mide la intensidad de un haz de rayos X de referencia que se proyecta a través del medio líquido libre de partículas antes de introducir la muestra. La mezcla dispersada homogéneamente del sólido y líquido se conduce a través de una celda. Las partículas sólidas absorben parte de la energía de los rayos X, que son medidos otra vez para establecer el valor de atenuación a escala completa. La agitación de la mezcla cesa y se permite que la dispersión se asiente mientras se monitoriza la intensidad de rayos X. Durante el proceso de sedimentación las partículas más grandes son las primeras en caer detrás del nivel de medida, y cada medida de masa representa la fracción de masa acumulativa de las partículas finas restantes. Gradualmente, partículas más y más finas se depositan para finalmente despejar la zona de medida de partículas en suspensión y permitiendo que el haz de rayos X pase una vez más a través de la celda sin atenuación.



Figura 2. 20. Equipo Sedigraph 5100.

El equipo Sedigraph (figura 2.21) determina el tamaño de partícula a través de medidas de velocidad aplicando la Ley de Stokes bajo condiciones conocidas de viscosidad y densidad de partícula. La velocidad de asentamiento se determina en cada medida de masa relativa sabiendo la distancia del haz de rayos X desde la parte superior de la muestra y el tiempo en el cual la medida se ha tomado. Con la relación velocidad igual espacio recorrido partido por tiempo, puede determinarse la velocidad máxima de las partículas restantes por encima de la zona de medida, asociando estas velocidades y relacionándolas a su vez con las partículas de grano fino.

La secuencia de medidas llevadas a cabo en cortos espacios de tiempo proporciona una distribución de la fracción de masa restante en la suspensión frente a la velocidad o tipo de tamaño, o como más comúnmente puede encontrarse en la literatura, fracción de masa acumulativa de partículas de grano fino.

La muestra se dispersa en un líquido. Agitando, se asegura una distribución homogénea en la celda de muestra antes de empezar el test. Cuando cesa la agitación, las partículas comienzan a asentarse. Las partículas más grandes se asentarán a mayor velocidad, por lo que después de un lapso de tiempo, todas las partículas mayores que un cierto tamaño habrán caído por debajo de la zona de medida. Conocida la posición de la zona de medida y el tiempo transcurrido desde que comenzó la sedimentación, puede realizarse el cálculo de la velocidad de asentamiento, y a través de la Ley de Stokes, determinar los límites que define cada tipo de tamaño de partícula.

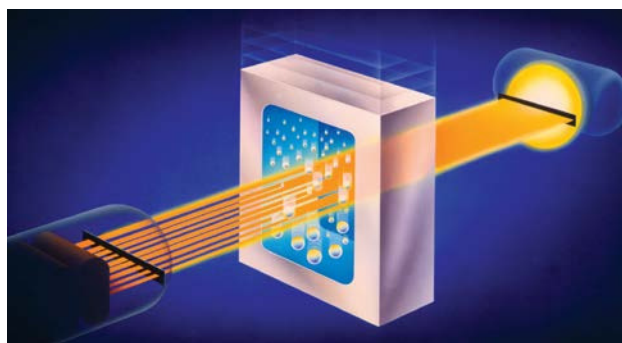


Figura 2. 21. Medida de partículas en el equipo Sedigraph.

Hay dos condiciones que establecen los límites superiores e inferiores de la transmitancia (T), que son la señal máxima y mínima del detector de rayos X. La señal máxima ocurre cuando la celda de la muestra sólo contiene el líquido dispersante (fracción de masa de muestra = 0%). La señal mínima, por tanto, ocurre cuando la celda de muestra contiene una distribución de muestra homogénea (fracción de masa de muestra = 100%). Cualquier señal situada entre estos dos extremos se debe a la absorbancia de los rayos X por parte de alguna fracción de masa entre el 0 y el 100%.

La determinación de la distribución granulométrica en los materiales arcillosos es muy importante para interpretar determinados parámetros físico-químicos como la superficie específica BET y la plasticidad. En este sentido es importante reseñar que dentro de los materiales arcillosos existen diferencias notables en la distribución de tamaños, observándose los menores tamaños en las bentonitas con esmectita sódica y los mayores en arcillas caoliníticas (Koch, 2002).

CAPÍTULO III: CARACTERIZACIÓN

III.1 Caracterización de materiales arcillosos

III.1.1. Caracterización de arcillas de yacimientos españoles: geodisponibilidad potencial

III.1.1.1. Arcillas Comunes (BAI-1, BAI-2, BAI-3 CAR-1, CAR-2)

III.1.1.1.1. Mineralogía

La tabla 3.1 muestra la mineralogía y semicuantificación de las arcillas comunes analizadas. La tabla de la fracción arcilla está recalculada al porcentaje de los filosilicatos e incluye el valor del espaciado d(060) y la relación (Al/Mg+Fe) de la illita.

Tabla 3. 1. Mineralogía total de las arcillas comunes (arriba) y de la fracción arcilla recalculada al porcentaje de filosilicatos (abajo).

	Filosilicatos	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Plagioclase	Feldespato K	Otros
BAI-1	67	10	10	4	4	2	Yeso, <1 Pirita, 2
BAI-2	58	9	26	5	2		
BAI-3	53	20	16	4	4	2	Zeolita, <1
CAR-1	79	6	2	5	1	2	Hematites, 5 Clorita, Id
CAR-2	73	11	5	6	1	1	Hematites, 3 Clorita, Id

	Filosilicatos	Esmectita	Illita	Caolinita	d(060) (Å)	Al/(Mg+Fe)
BAI-1	67	35	27	5	1,500	0,438
BAI-2	58	42	13	3	1,497	0,566
BAI-3	53	27	25	1	1,504	0,416
CAR-1	79	4	72	3	1,502	0,451
CAR-2	73		72	1	1,490	0,473

- Muestra BAI-1

El análisis semicuantitativo indica que el contenido en filosilicatos de la muestra total es del 67%. Como minerales subordinados se encuentran el cuarzo (10%) y calcita (10%). En porcentajes próximos al 4% se ha identificado plagioclase y dolomita, y en menor proporción feldespato potásico, pirita, yeso y una fase a 14 Å no identificada que parece incluir clorita. La fracción arcilla presenta un 52% de esmectita, 41% de illita y 7% de caolinita. Para la esmectita el valor FWHM es de 2,335° con un tamaño de cristalito de 6 nm y el valor FWHM de la illita es de 0,248° con un tamaño de cristalito de 36 nm. El valor del espaciado d(060) encontrado en el diagrama de polvo es de 1,500 Å indicando el carácter dioctaédrico de los filosilicatos. El estudio de la muestra mediante microscopía electrónica de barrido pone de manifiesto el carácter clástico de la misma (lámina 1A) y corrobora la presencia de dolomita euhédrica, calcita asociada a bioclastos y pirita framboidal (Lámina 1B y 1C).

- Muestra BAI-2

La muestra BAI-2 presenta un 58% de filosilicatos. Como minerales subordinados aparecen calcita (26%), cuarzo (9%), dolomita (5%) y plagioclasa (2%). También presenta una fase a 14Å no identificada que parece incluir clorita. La fracción arcilla presenta un 73% de esmectita, 22% de illita y 5% de caolinita. El valor FWHM de la esmectita en la muestra es de 1,722º con un tamaño de cristalito de 6 nm, mientras que la illita presenta un FWHM de 1,342º y 14 nm de tamaño de cristalito. El valor del espaciado d(060) es de 1.497 Å, que indica el carácter dioctaédrico de los filosilicatos.

- Muestra BAI-3

El contenido en filosilicatos en BAI-3 es del 53%. Entre los minerales acompañantes se han identificado cuarzo (20%), calcita (17%), dolomita (4%), plagioclasa (4%) y feldespato potásico (2%). También se han observado indicios de zeolitas (clinoptilolita-heulandita) y una fase a 14 Å no identificada. La fracción arcilla está constituida por 51% de esmectita, 47% de illita y 2% de caolinita. El valor FWHM de la esmectita presente es de 1,441º con un tamaño de cristalito de 6 nm mientras que la illita presenta un FWHM de 0,658º con un tamaño de cristalito de 10 nm. El valor del espaciado d(060) a 1,504 Å indica que los filosilicatos son dioctaédricos.

- Muestra CAR-1

La muestra total presenta un 79% de filosilicatos. Subordinados se han reconocido cuarzo (6,5%), dolomita (5%), calcita (2%), feldespato potásico (1,5%), plagioclasa (1%) y hematites (5%), mineral este último responsable del color rojizo de la muestra. Además destacan indicios de una fase a 14 Å que parece incluir clorita. La fracción arcilla está formada por illita (92%), esmectita (5%) y caolinita (3%). La illita presenta un FWHM de 0,442º y un tamaño de cristalito de 20 nm. El espaciado d(060) correspondiente a los filosilicatos en el diagrama de polvo total tiene un valor de 1,502 Å indicando carácter dioctaédrico. En cuanto a la microscopía electrónica de barrido (lámina 1D), se observa una textura clástica con variación de tamaños resultado de la molienda aplicada a la muestra.

- Muestra CAR-2

Se trata de una muestra similar a CAR-1, cuya principal diferencia corresponde al punto de toma. La muestra total presenta un 73% de filosilicatos. Como minerales subordinados se encuentran cuarzo (11%), dolomita (6%), calcita (5%), hematites (3%), plagioclasa (1%), feldespato potásico (1%), e indicios de una fase a 14 Å que parece incluir clorita. La fracción arcilla presenta un 72% de illita, 1% de kaolinita e indicios de esmectita. La illita presenta un FWHM de 0,567º con un tamaño de cristalito de 16 nm. El espaciado d(060) correspondiente a los filosilicatos en el diagrama de polvo total tiene un valor de 1,490 Å lo que indica carácter dioctaédrico.

Los resultados obtenidos en el estudio mineralógico de las muestras de arcillas comunes se recogen en la figura 3.1. Puede observarse que la muestra con mayor contenido en esmectita es BAI-2, mientras que en las muestras CAR-1 y CAR-2 destaca el predominio de illita. La presencia de minerales accesorios en estas muestras es inferior al 30%. Destaca el contenido en cuarzo de la

muestra BAI-3, por encima del resto de las arcillas comunes. La presencia de calcita en las muestras se aprecia sobre todo en la muestra BAI-2, así como de dolomita en la muestra CAR-1 y CAR-2. En cuanto a los feldespatos, ninguna arcilla común presenta contenidos superiores al 10%.

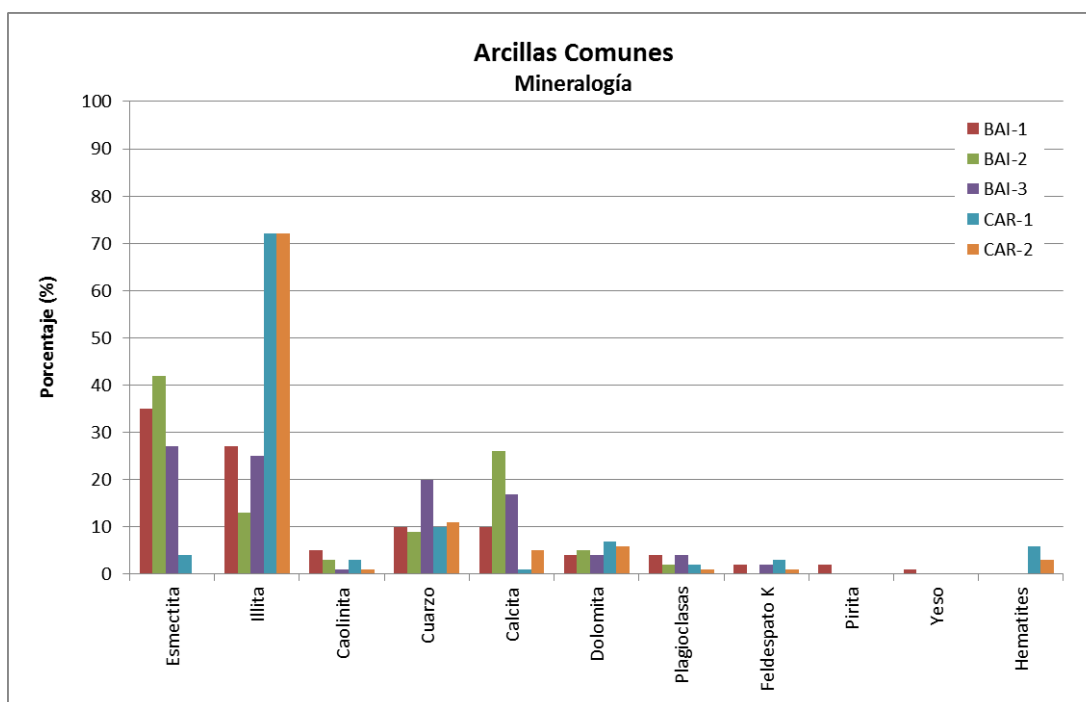


Figura 3. 1. Mineralogía total de las arcillas comunes.

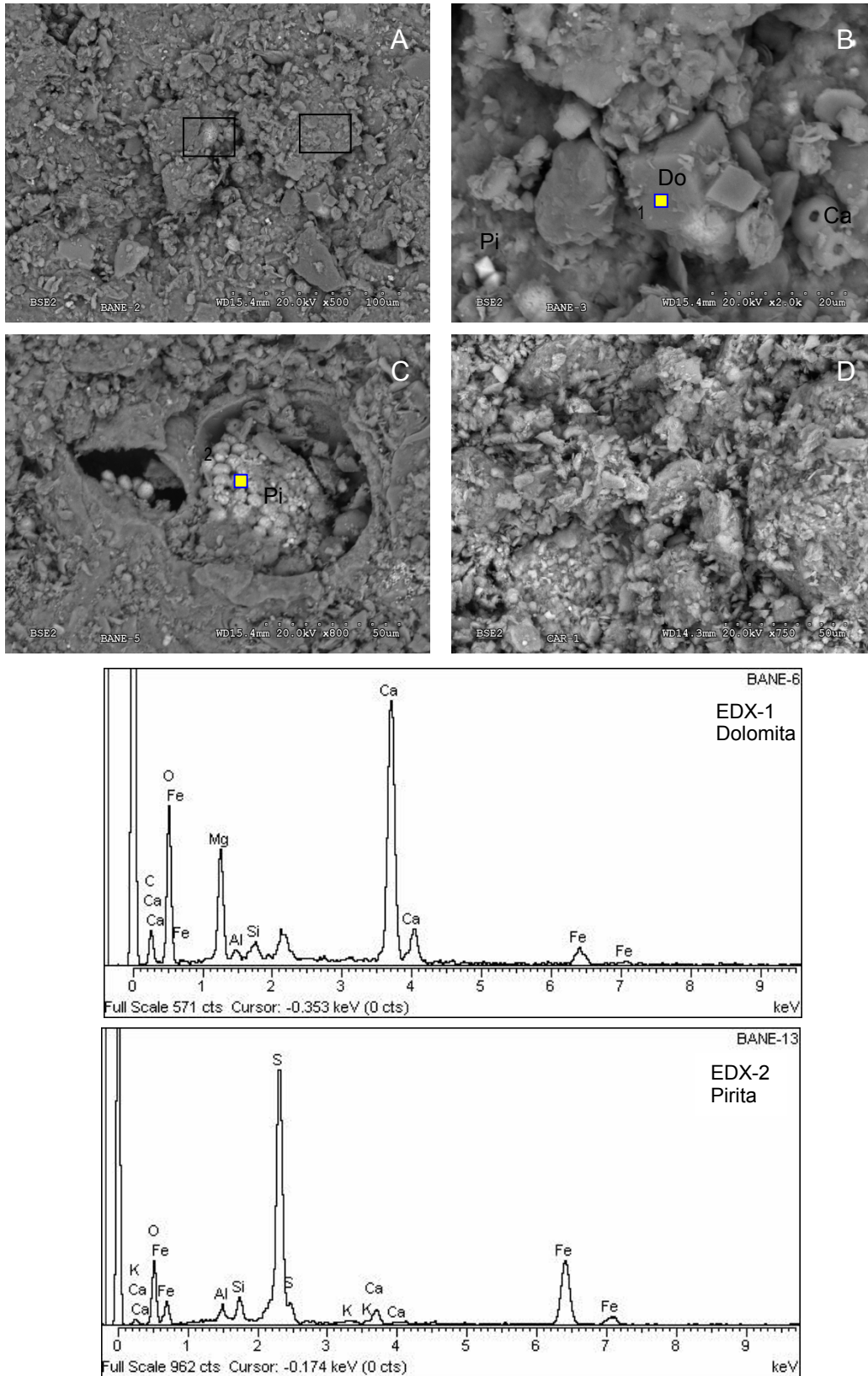


Lámina 1. Microscopía electrónica de barrido y análisis EDX de arcillas comunes. A. Campo general, los recuadros hacen referencia a las fotografías B y C (BAI-1). B. Detalle de romboédro de dolomita (Do, EDX-1), bioclasto de calcita (Ca) y cristal octaédrico de pirita (Pi) (BAI-1). C. Pirita framboidal relleno la cámara de un bioclasto (Pi, EDX-2) (BAI-1). D. Aspecto clástico general de la muestra molida CAR-1.

Counts

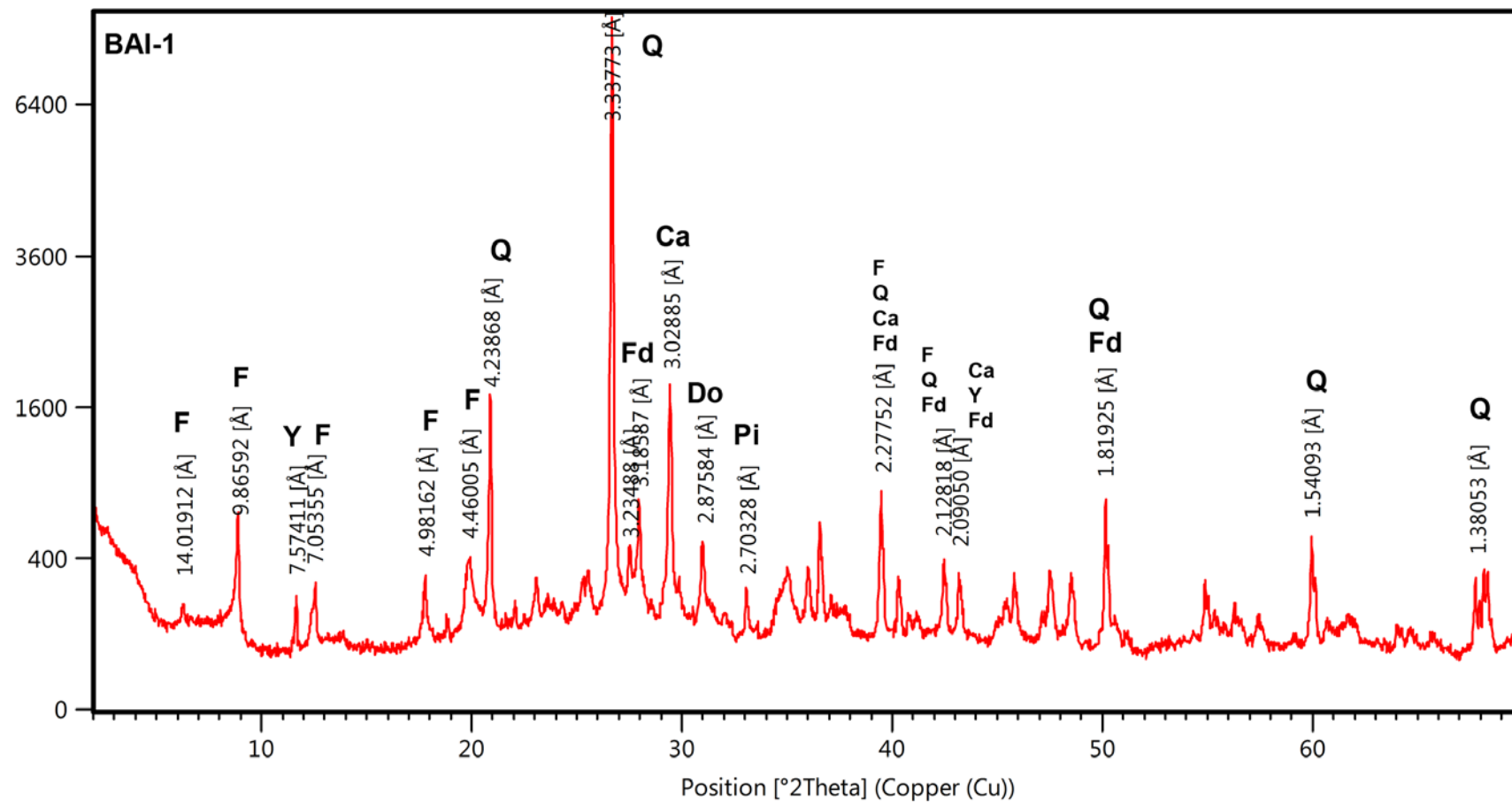


Figura 3. 2. Diagrama de polvo total de la muestra BAI-1.

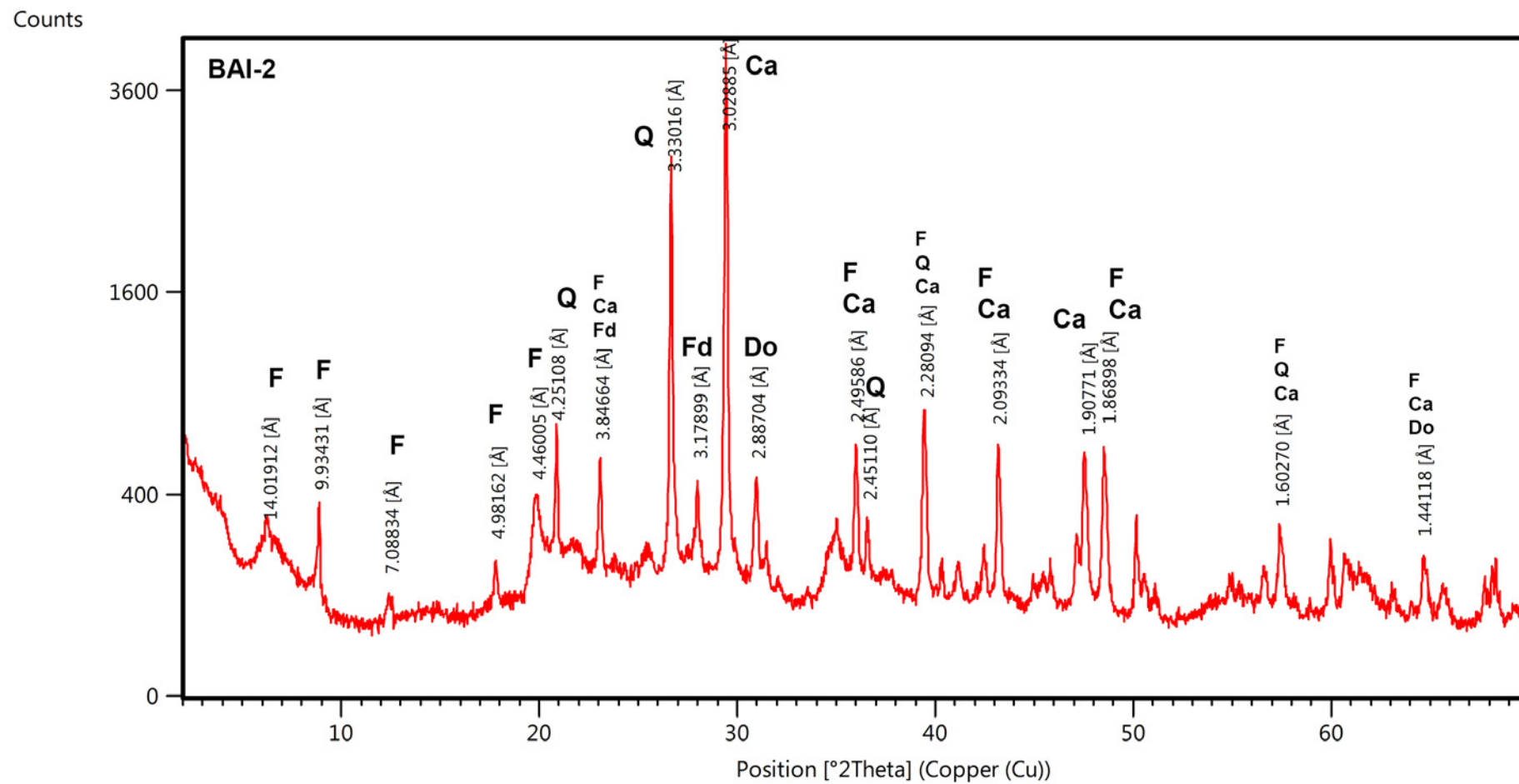
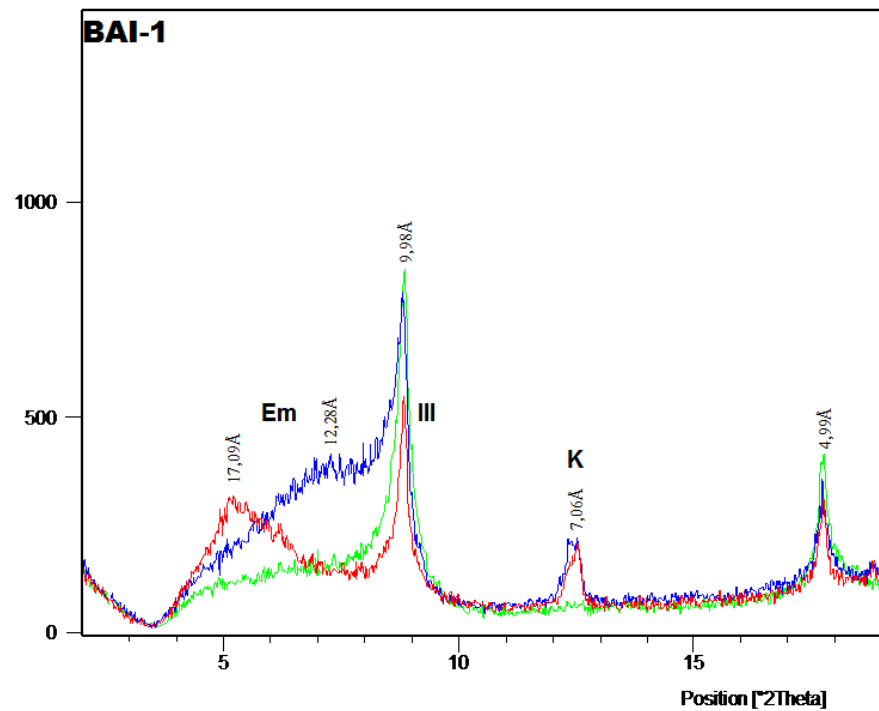


Figura 3. 3. Diagrama de polvo total de la muestra BAI-2.

Counts



Counts

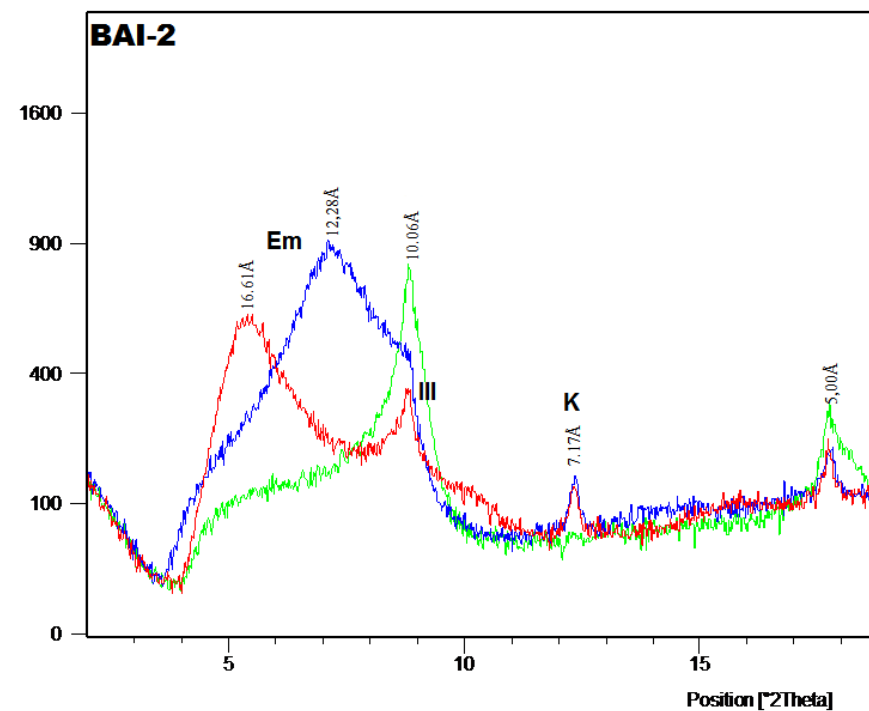


Figura 3. 4. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).

Counts

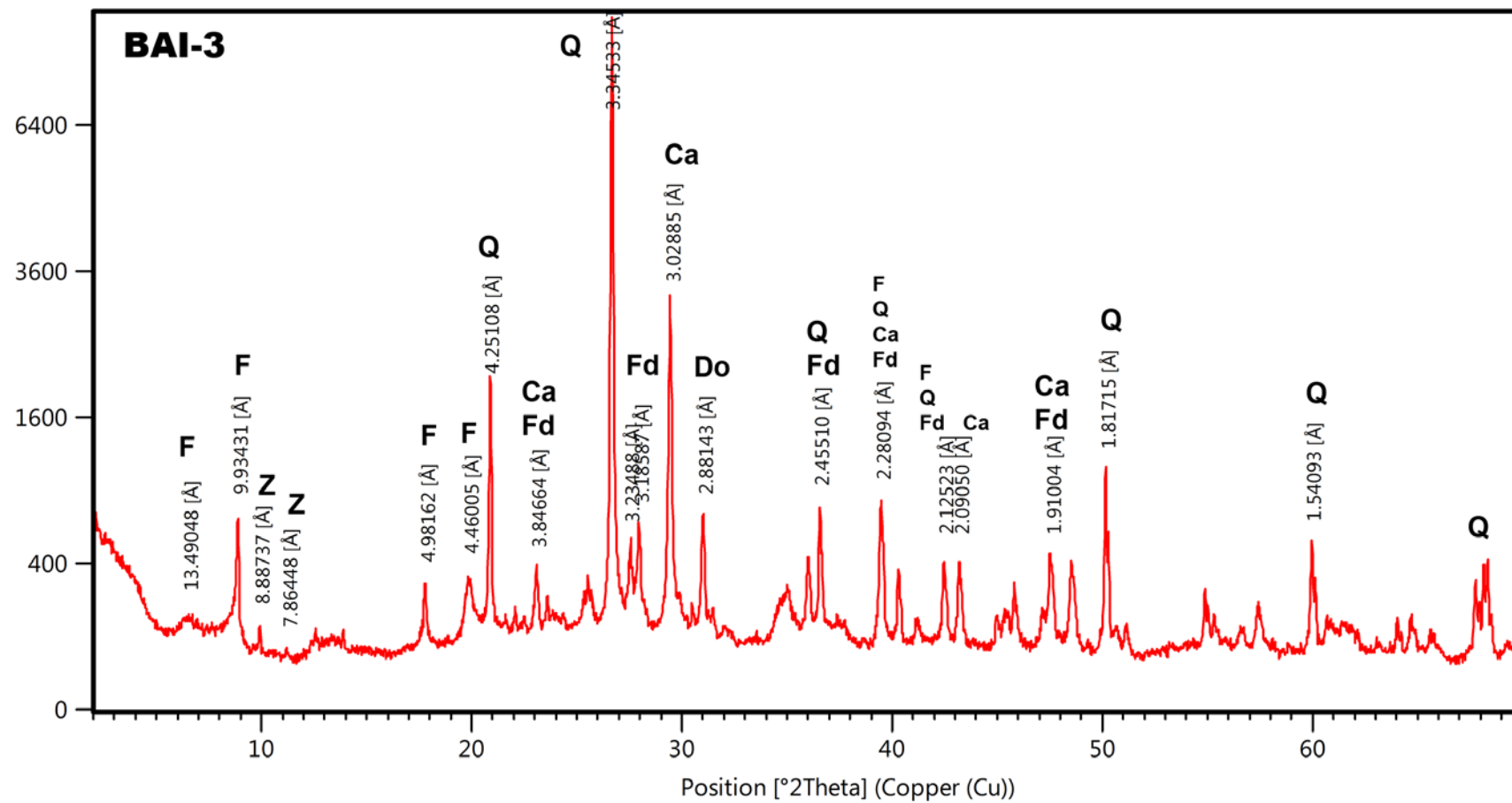


Figura 3. 5. Diagrama de polvo total de la muestra BAI-3.

Counts

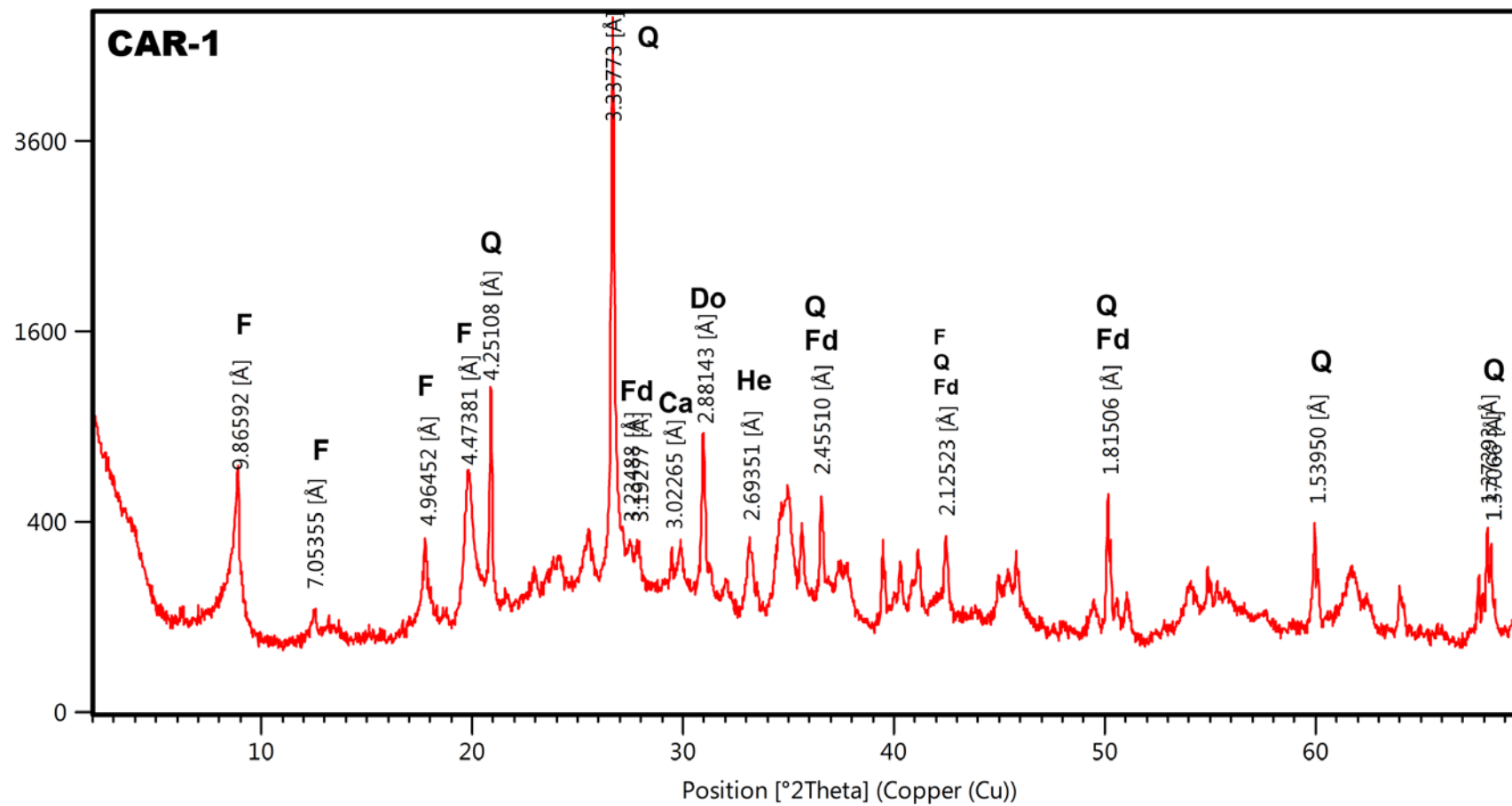
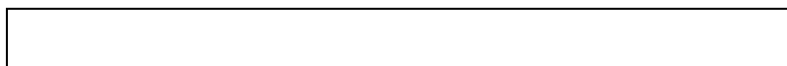
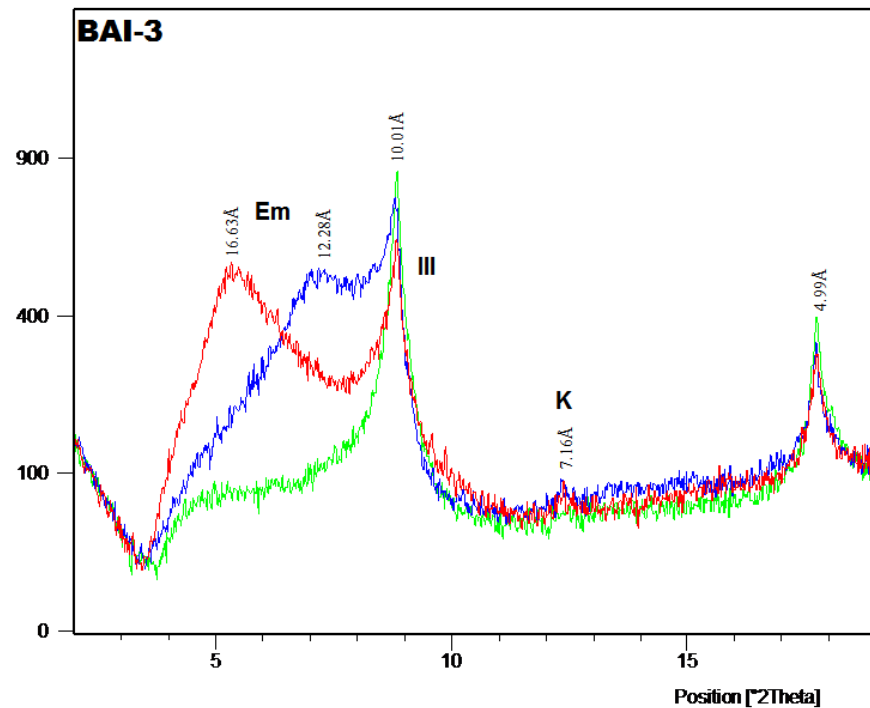


Figura 3. 6. Diagrama de polvo total de la muestra CAR-1.



Counts



Counts

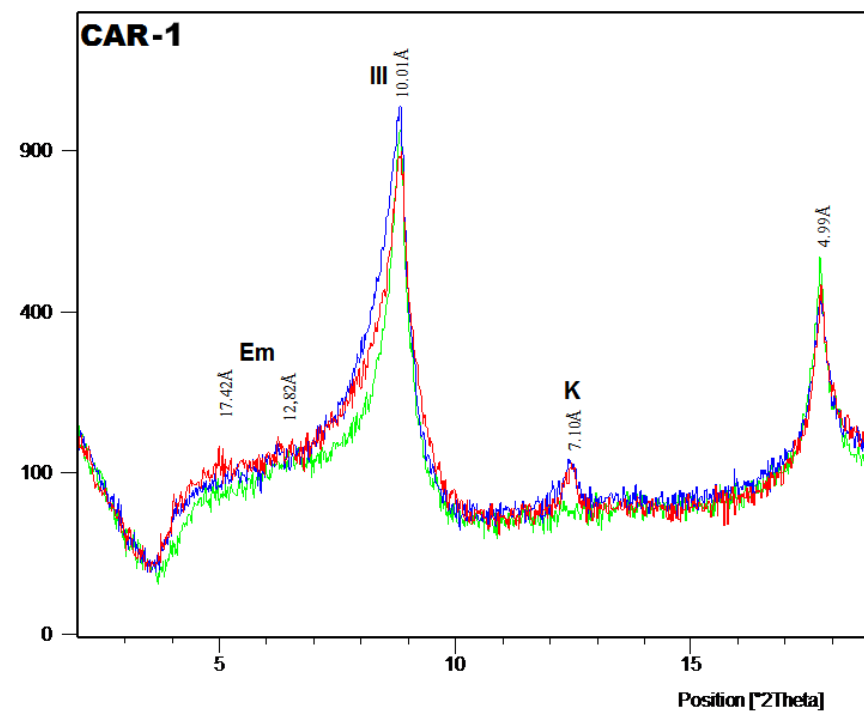


Figura 3. 7. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).

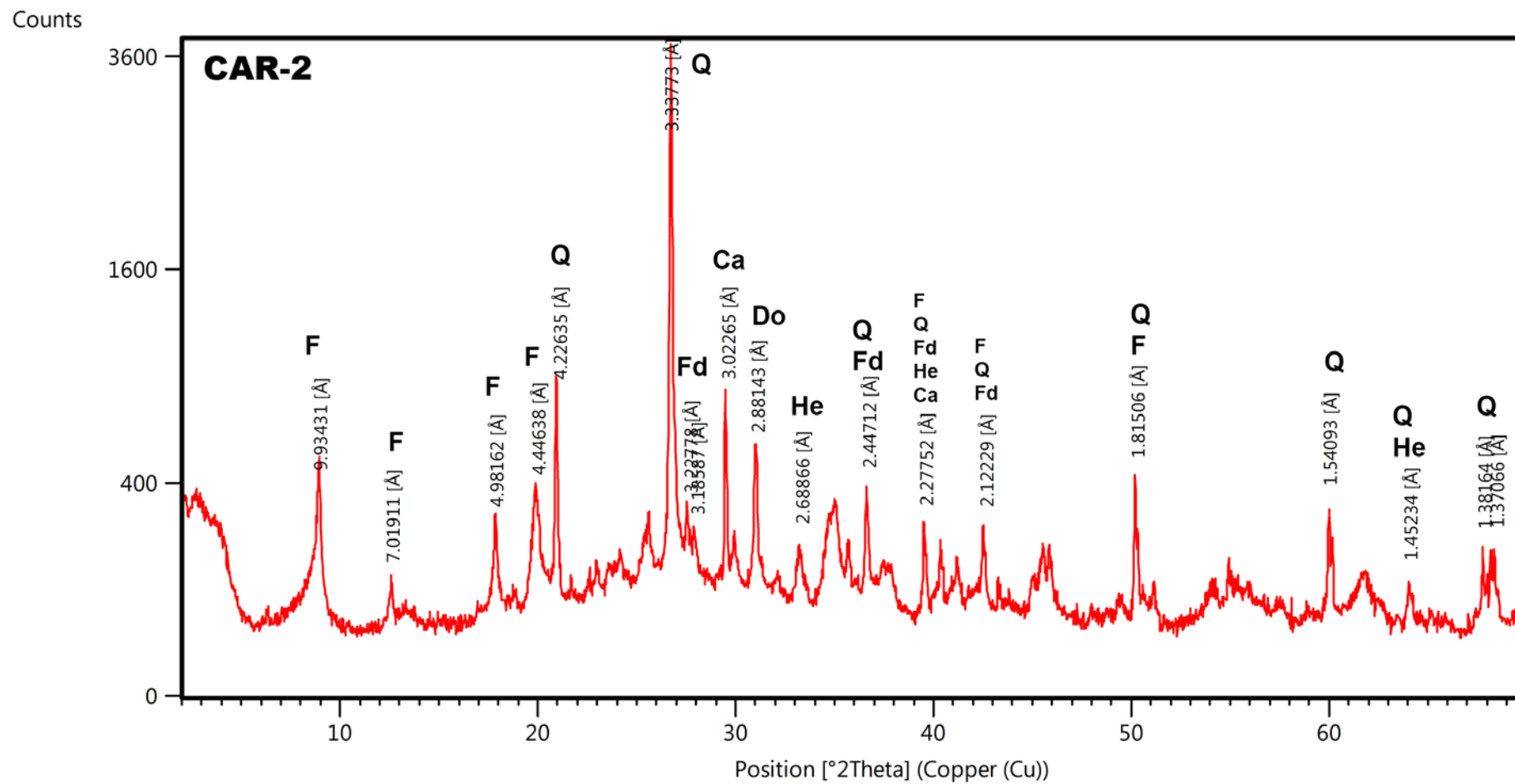


Figura 3. 8. Diagrama de polvo total de la muestra CAR-2.

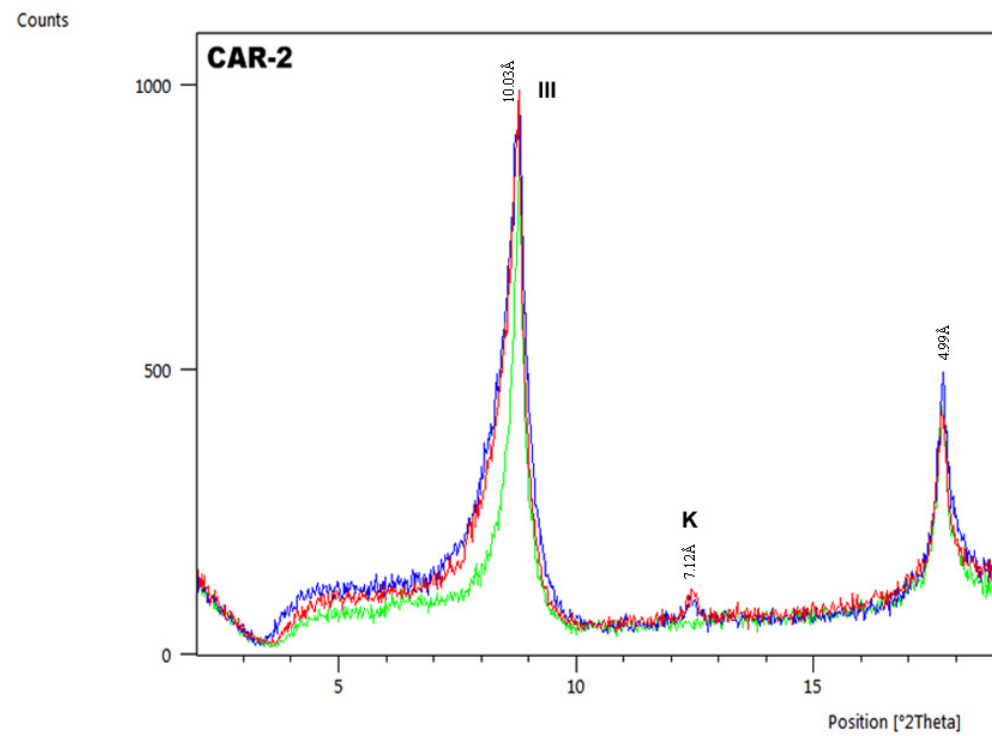


Figura 3. 9. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).

III.1.1.1.2. Composición química

III.1.1.1.2.1. Elementos Mayores

La tabla 3.2 muestra los resultados químicos de elementos mayores obtenidos por fluorescencia de rayos X para las muestras de arcillas comunes.

Tabla 3. 2. Elementos mayores en las arcillas comunes (en porcentaje w/w).

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
BAI-1	54,95	12,20	4,49	9,62	0,70	0,02	2,83	1,81	0,06	0,58	12,74
BAI-2	41,40	9,30	3,81	19,33	0,46	0,03	1,72	2,29	0,09	0,31	21,26
BAI-3	55,03	8,94	3,74	13,15	0,56	0,02	2,39	1,61	0,07	0,51	13,98
CAR-1	53,66	18,22	7,71	2,49	0,84	0,10	5,68	3,09	0,11	0,26	7,84
CAR-2	55,45	16,66	6,87	2,92	0,82	0,12	5,38	3,02	0,19	0,40	8,17

- Muestra BAI-1

El análisis de elementos mayores pone de manifiesto que el SiO₂ es el más abundante en la muestra, con un 54,95% debido a la presencia de filosilicatos, cuarzo y feldespatos. El contenido en Al₂O₃ es de 12,20% y de Fe₂O₃ un 4,49%, éste último debido en parte a la presencia de pirita en la muestra. El contenido en CaO es del 9,62% justificable sobre todo por la existencia de calcita y yeso.

- Muestra BAI-2

Como en la muestra anterior el elemento mayoritario es el SiO₂ con un 41,40% debido principalmente a la presencia de filosilicatos y cuarzo. El contenido de CaO es de un 19,33% debido a calcita y dolomita. Destaca el 21,26% de pérdida por calcinación (el más alto de las arcillas comunes) que se justifica por ser la muestra con mayor contenido en carbonatos.

- Muestra BAI-3

El silicio es el elemento más abundante con un 55,03% de SiO₂, el contenido más alto de todas las arcillas comunes. Esto se debe a la presencia de cuarzo y feldespatos además de los filosilicatos (esmectita e illita). El contenido de CaO es del 13,15% debido principalmente a la presencia de calcita y más subordinadamente a la plagioclasea.

- Muestra CAR-1

El análisis químico de elementos mayores de la muestra CAR-1, indica que el contenido mayoritario es el de SiO₂ (53,66%) debido a la presencia de filosilicatos, cuarzo y feldespatos. El contenido de Al₂O₃ (18,22%) se justifica por los feldespatos y los filosilicatos. Esta muestra presenta el mayor contenido en K₂O (5,68%) debido al elevado contenido en illita-mica y a la presencia de feldespato potásico. Destaca el contenido de Fe₂O₃ (7,71%) debido principalmente a la presencia de hematites.

- Muestra CAR-2

La muestra es muy similar a CAR-1. Se observa un contenido mayoritario de SiO_2 (55,45%) por la presencia de filosilicatos, cuarzo y feldespatos. El contenido en Al_2O_3 es de 16,66% debido a la presencia de filosilicatos y feldespatos. El porcentaje en K_2O se debe al alto contenido en illita y a la presencia de feldespato potásico. Al igual que en CAR-1, es destacable el contenido en Fe_2O_3 (6,87%), debido a la presencia de hematites.

La figura 3.10 recoge de forma sintética los resultados del análisis químico de elementos mayores para las arcillas comunes analizadas. Si se examinan los resultados en su conjunto, se observa que los contenidos en SiO_2 se encuentran entre 41% y 56%, dependiendo del contenido en carbonatos de las muestras, que además son responsables de las variaciones de CaO , MgO y ppc .

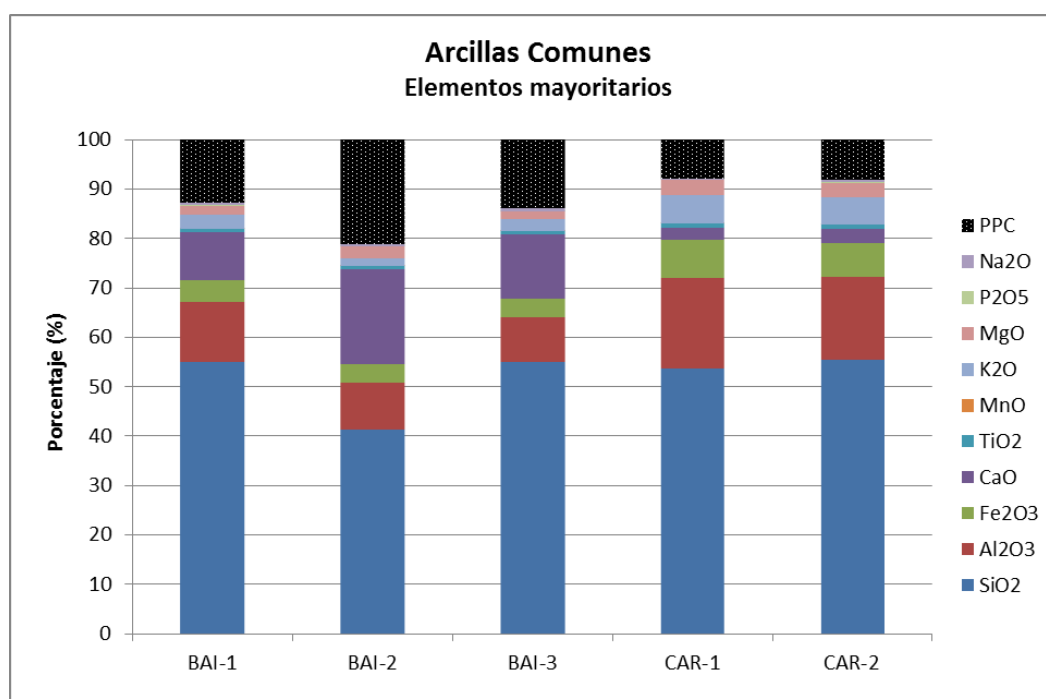


Figura 3. 10. Análisis químico de elementos mayores en las arcillas comunes.

El contenido en Al_2O_3 y K_2O muestra variaciones significativas en las muestras CAR debido principalmente al predominio de illita-mica.

La correlación entre el Al_2O_3 y los principales elementos mayores se recoge en la figura 3.11. Se observa una excelente correlación positiva ($R^2 > 0,89$) con Fe_2O_3 , TiO_2 , y K_2O , pero negativa con CaO . Lo que pone de manifiesto la relación de estos elementos con los silicatos y carbonatos, respectivamente.

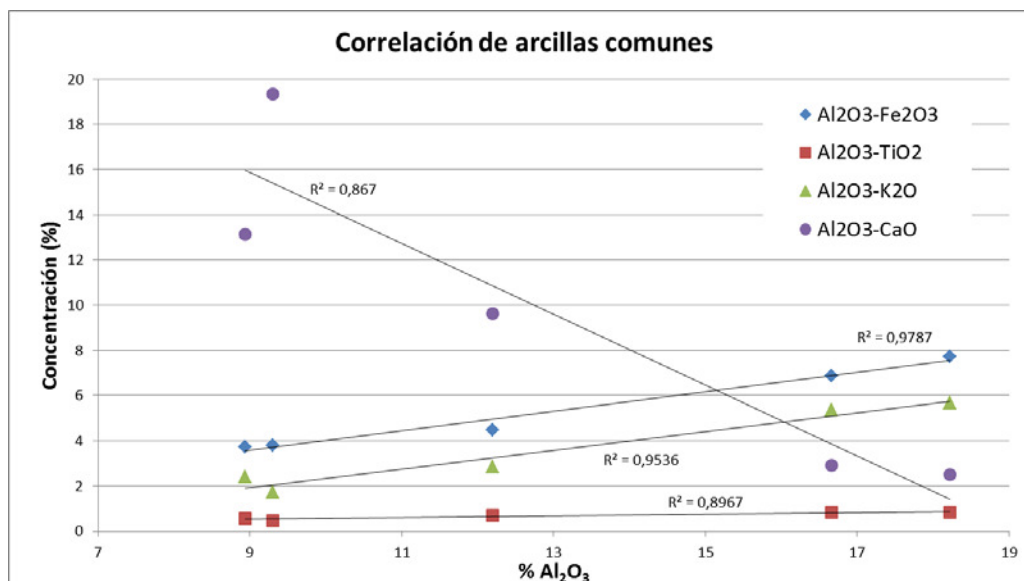


Figura 3. 11. Diagrama de correlación de Al_2O_3 frente a Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO y K_2O para las arcillas comunes.

III.1.1.1.2.2. Elementos traza

La tabla 3.3 muestra el contenido en elementos traza de las arcillas comunes estudiadas. Los elementos señalados en negrita son considerados elementos traza tóxicos mientras que el resto son potencialmente tóxicos (en algunos caso también esenciales) en función de la concentración alcanzada. En los elementos considerados tóxicos la concentración para alcanzar la toxicidad es relativamente baja (Repetto et al., 2000). Los denominados potencialmente tóxicos (o tóxico/esenciales) pertenecen a los metales pesados.

Tabla 3. 3. Análisis de elementos traza ($\mu\text{g/g}$) en las arcillas comunes. En rojo se indican los valores máximos obtenidos para cada elemento.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ba	Sb	Pb	U
BAI-1	80,10	76,70	8,50	33,80	17,80	63,70	8,00	1,30	329,40	3,30	15,40	3,30
BAI-2	85,30	69,10	9,10	35,50	23,70	62,00	2,68	2,00	230,50	2,37	11,30	4,00
BAI-3	60,30	72,60	6,30	30,10	14,80	57,50	5,50	1,60	342,10	2,37	10,00	1,80
CAR-1	130,10	91,10	14,90	40,50	16,40	54,20	21,50	1,40	525,80	3,40	14,90	2,50
CAR-2	116,00	117,00	14,00	49,00	40,00	53,00	20,00	1,00	542,00	<LD	12,00	2,50

• BAI-1

En relación con los elementos traza tóxicos el de mayor concentración es el Ba con 329,40 $\mu\text{g/g}$. El Pb tiene un contenido de 15,40 $\mu\text{g/g}$ y el As tiene un contenido de 8 $\mu\text{g/g}$. El resto de elementos traza se presentan en contenidos inferiores a 4 $\mu\text{g/g}$. Con respecto a los elementos traza potencialmente tóxicos, el V es el elemento presente con mayor concentración (80,10 $\mu\text{g/g}$). El Cr presente es de 76,70 $\mu\text{g/g}$ y el Zn de 63,70 $\mu\text{g/g}$. El resto de elementos aparecen entre 1,30 $\mu\text{g/g}$ (Mo) y 33,80 $\mu\text{g/g}$ (Ni).

- BAI-2

El elemento traza de mayor concentración es el Ba con 230,50 µg/g. El resto de elementos tóxicos aparecen en concentraciones inferiores a 15 µg/g. Los elementos traza potencialmente tóxicos presentan una concentración inferior a 90 µg/g, donde destacan el contenido en V, Zn y Cr, con 85,30 µg/g, 62 µg/g y 69,10 µg/g, respectivamente. Ni, Co y Cu se encuentran por debajo de los 40 µg/g.

- BAI-3

Los elementos traza tóxicos presentes en la muestra BAI-3 se encuentran por debajo de 12 µg/g exceptuando al Ba que aparece en una concentración de 342,10 µg/g. En relación a los elementos traza potencialmente tóxicos, el Cr es el elemento de mayor concentración con 72,60 µg/g. El V y Zn presentan una concentración de 60,30 y 57,50 µg/g, respectivamente. El resto de elementos aparecen en concentraciones entre 1,60 µg/g (Mo) y 30,10 µg/g (Ni).

- CAR-1

La muestra CAR-1 tiene como elemento traza mayoritario al Ba con un contenido de 525,80 µg/g. El contenido de As es de 21,50 µg/g y el resto de elementos tóxicos aparecen en concentraciones inferiores a 15 µg/g. Dentro de los elementos traza potencialmente tóxicos el V presenta el mayor contenido con 130,10 µg/g. La concentración de Cr y Zn es de 91,10 µg/g y 54,20 µg/g, respectivamente. El contenido en Ni es de 40,50 µg/g y el del resto de elementos se encuentra por debajo de 20 µg/g.

- CAR-2

La muestra CAR-2 presenta elementos traza en contenidos similares a los de CAR-1. De esta manera, el elemento traza nocivo mayoritario es el Ba (542 µg/g). En cuanto al contenido de As, es de 20 µg/g, mientras que el resto de elementos tóxicos se presentan en contenidos inferiores a 15 µg/g. Los elementos traza potencialmente tóxicos más destacables son el Cr (117 µg/g) y el V (116 µg/g), el Zn (53 µg/g) y el Ni (49 µg/g). El resto de elementos muestran contenidos por debajo de 40 µg/g.

Los resultados obtenidos para los elementos traza de las arcillas comunes se recogen en la figura 3.12. Las muestras que presentan los contenidos más altos en los elementos traza analizados son CAR-1 y CAR-2, para V, Co, As, Sb, Cr, Ni, Cu y Ba. Sólo el contenido de Mo y U es superior en BAI-2, y el de Zn y Pb en BAI-1. Entre los elementos traza destaca el Ba con valores que oscilan entre 235 y 542 µg/g. De las arcillas comunes analizadas, BAI-3 es la que presenta el menor contenido de los elementos traza analizados en su composición.

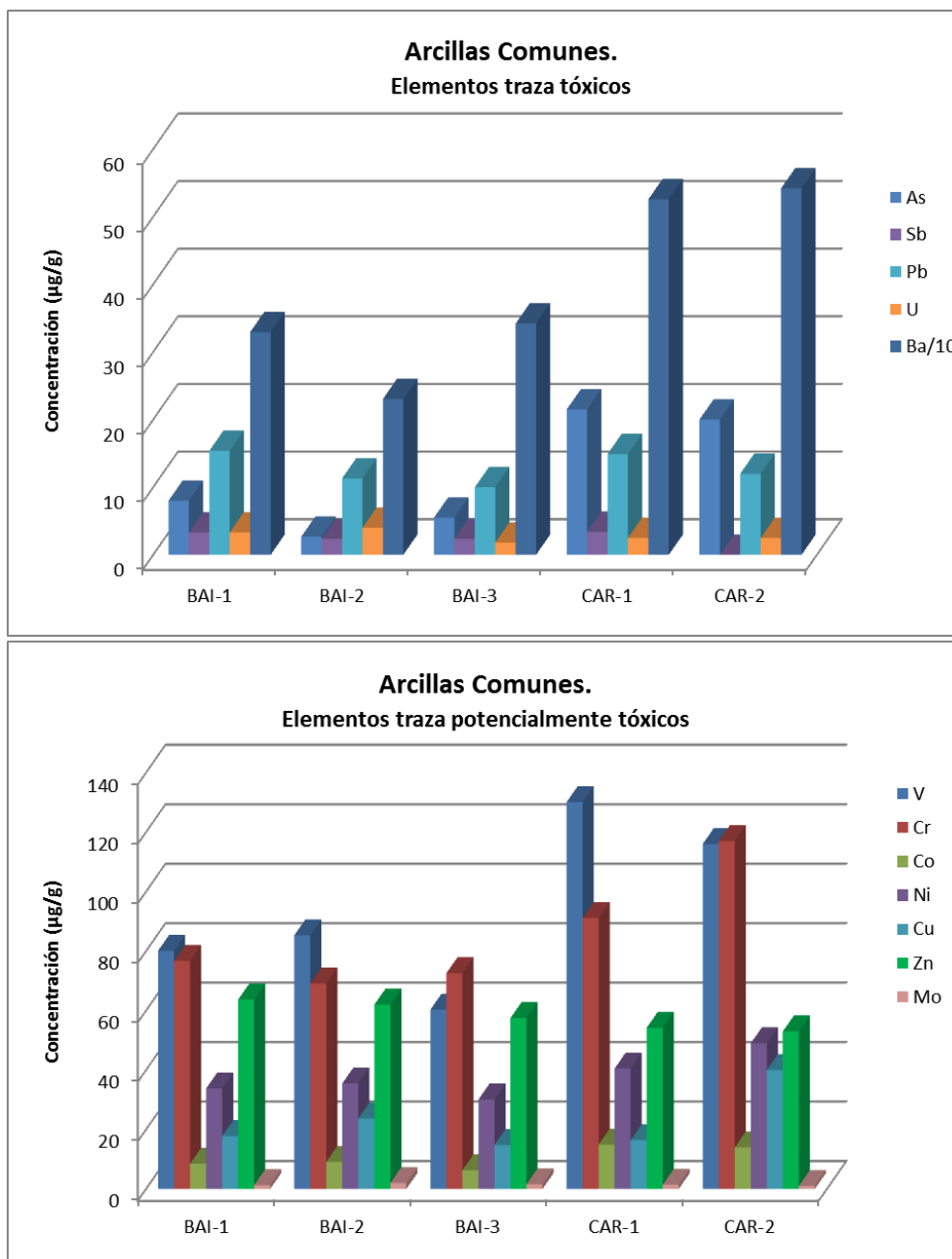


Figura 3. 12. Concentración de elementos traza en las arcillas comunes (en $\mu\text{g/g}$, excepto Ba en $\mu\text{g/g}\cdot 10^{-1}$).

Si se realizan diagramas de correlación de algunos elementos traza con las concentraciones de Al_2O_3 (figura 3.13) se observan correlaciones positivas altas con As y V ($R^2 > 0,85$) y más moderadas con Ni y Pb ($R^2 < 0,65$). Destaca una correlación negativa moderada (R^2 alrededor de 0,49) en el caso del Zn, lo que sugiere una menor influencia por los filosilicatos.

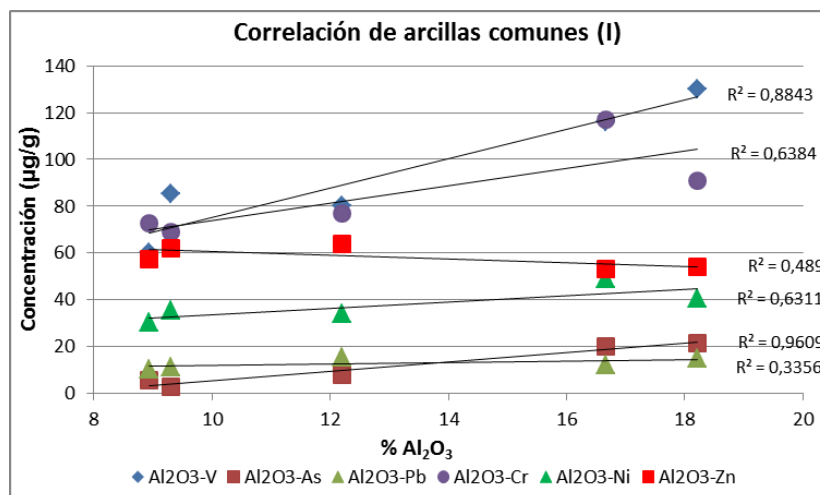


Figura 3. 13. Correlación de algunos elementos traza con Al_2O_3 para las arcillas comunes.

En la correlación de estos elementos traza con CaO (figura 3.14), se observa una correlación moderadamente positiva con el Zn y negativa con el resto. Lo que confirma que el Zn se asocia preferentemente a los carbonatos.

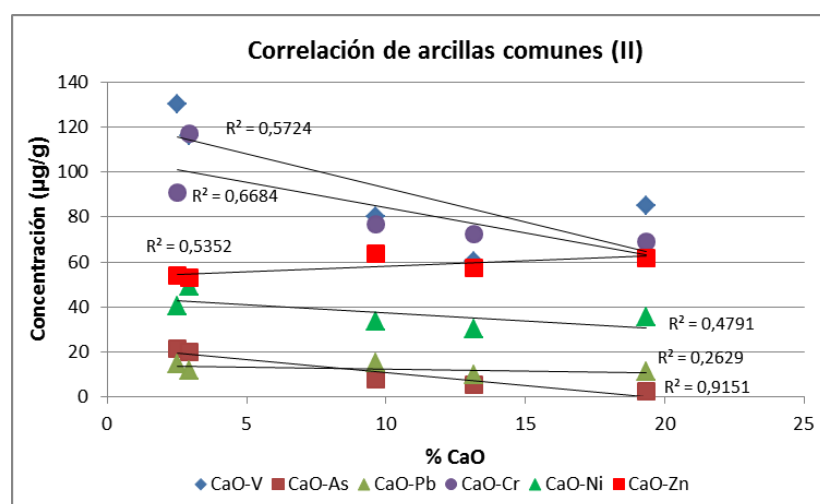


Figura 3. 14. Correlación de algunos elementos traza con CaO para las arcillas comunes.

III.1.1.1.3. Granulometría

La figura 3.15 recoge las curvas de distribución granulométrica de las arcillas comunes empleadas. Se observa que la curva de distribución que tiene mayor pendiente se corresponde a la muestra BAI-3 con el punto granulométrico de las arcillas ($2\ \mu\text{m}$) en 29,70% lo que significa que granulométricamente es la muestra con menor fracción de arcilla. BAI-1 de hecho presenta un valor de 34,50% mientras que el resto se encuentran entre 45,40% (CAR-2) y 58,10% (CAR-1).

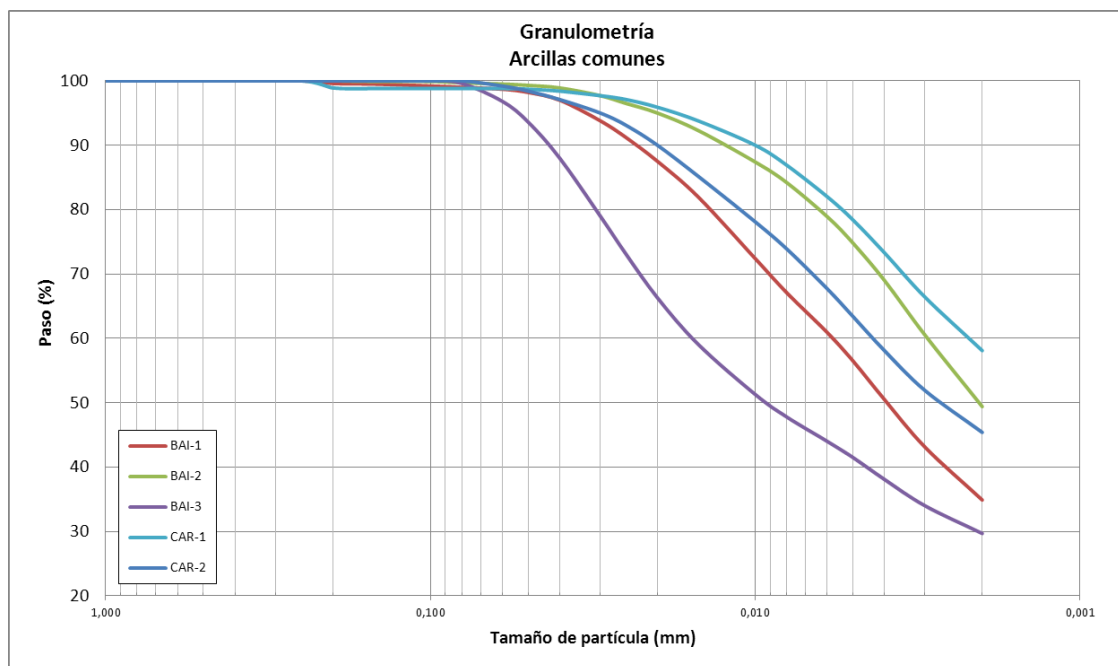


Figura 3. 15. Curvas granulométricas acumuladas de las arcillas comunes.

La tabla 3.4 muestra la distribución granulométrica de las muestras. Desde el punto de vista de tamaños de grano, todas las muestras, a excepción de CAR-1, son limosas, oscilando el porcentaje de fracción limo entre el 50,09% (BAI-1) y el 67,22% (BAI-2). La muestra CAR-1 presenta un porcentaje de paso en la fracción arcilla del 58,1% y del 40,7% en la fracción limo, siendo granulométricamente una arcilla con alto porcentaje de limo. Para todas las muestras, la fracción arena es muy pequeña, siendo el valor máximo el encontrado en BAI-2 (3,08%).

Tabla 3. 4. Distribución granulométrica de las arcillas comunes (en %).

(%)	BAI-1	BAI-2	BAI-3	CAR-1	CAR-2
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena (>63 μm \leq 2 mm)	1,25	0,51	3,08	1,20	0,68
Limo (>2\leq63 μm)	63,35	50,09	67,22	40,70	53,92
Arcilla (\leq 2 μm)	34,90	49,40	29,70	58,10	45,40
Total	100,00	100,0	100,00	100,00	100,00

III.1.1.1.4. Superficie específica (B.E.T.)

La tabla 3.5 recoge los resultados de superficie específica de las muestras estudiadas. Se observa que los valores obtenidos son bajos, característicos de arcillas comunes. Las muestras CAR-1, CAR-2 y BAI-2 presentan las mayores superficies específicas (47-53 m²/g), debido principalmente a la presencia de esmectita en el caso de las muestra BAI-2, y de la mayor proporción de fracción arcilla en el caso de las muestras CAR. Los valores promedio de las illitas están en el rango de 10-50 m²/g, el de las caolinitas de 15-30 m²/g y en el caso de las esmectitas el rango habitual es de 50-150 m²/g (Carretero y Pozo, 2007), por lo que, si se analiza la contribución mineralógica de cada uno de los minerales de la arcilla a estos materiales, los resultados son congruentes.

Tabla 3. 5. Resultados de superficie específica para las arcillas comunes

Muestra	S_{BET} (m^2/g)
BAI-1	29
BAI-2	53
BAI-3	28
CAR-1	48
CAR-2	47

Además si se comparan los resultados de superficie específica con la granulometría realizada (figura 3.16), las arcillas comunes con mayor porcentaje de limo presentan el menor valor de superficie específica.

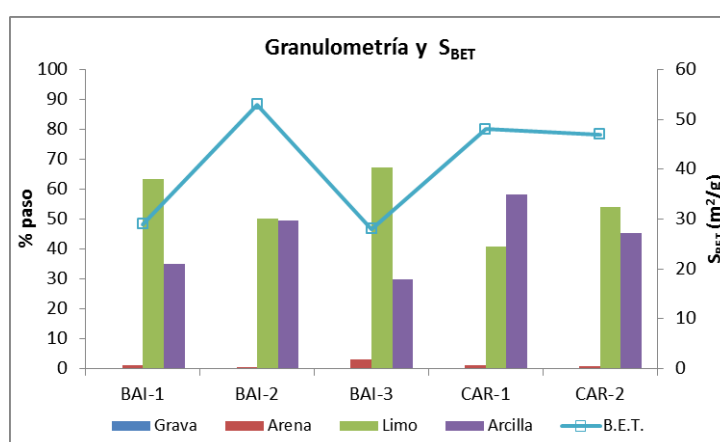


Figura 3. 16. Granulometría (en %) y S_{BET} (en m^2/g) de las arcillas comunes.

III.1.1.1.5. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La figura 3.17 muestra el diagrama de infrarrojos para la arcilla común CAR-2 (posteriormente seleccionada para ensayos con aguas de balnearios). En este caso, se observan bandas de absorción anchas a 3629 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} , indicando la presencia de minerales micáceos (Van der Marel, 1976). Las bandas de absorción a 592 cm^{-1} y a 911 cm^{-1} indican la presencia de hematites en la muestra (Van der Marel et al., 1976). La banda de absorción a 1422 cm^{-1} indica la presencia de carbonatos (calcita y dolomita) y la correspondiente a 780 cm^{-1} la presencia de cuarzo.

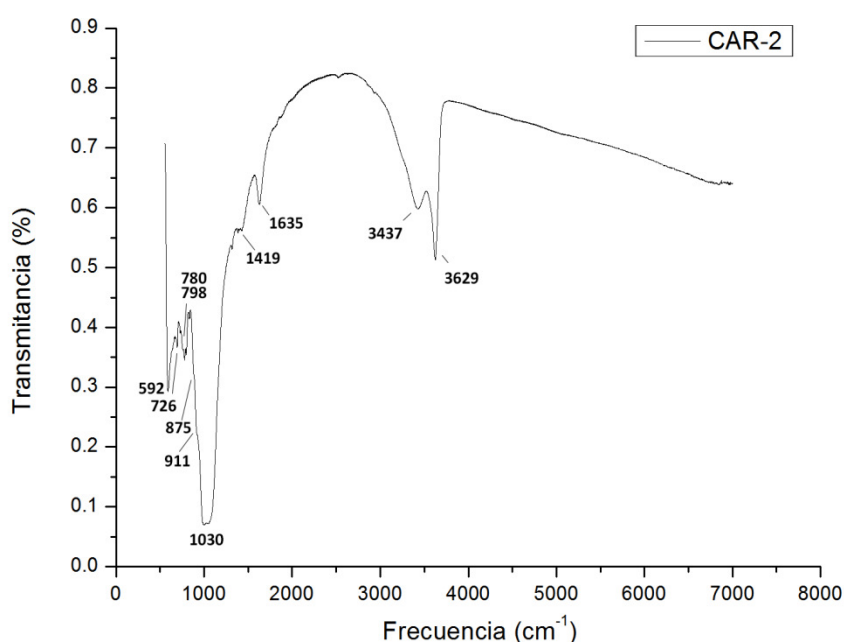


Figura 3. 17. Espectro de infrarrojos para la muestra CAR-2.

III.1.1.1.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

La tabla 3.6 recoge el porcentaje de pérdida de peso en distintos rangos de temperatura para la muestra CAR-2.

Tabla 3. 6. Porcentajes de pérdida de peso en termogravimetría para CAR-2 inicial

	20-105°C	105-200°C	200-770°C	770-1000°C	TOTAL°C
Inicial	1,71	0,21	6,50	0,29	8,71

Se observa que el porcentaje en peso en el rango de la zona de deshidratación (entre 90-150°C) es inferior al 2% mientras que en el rango entre 200 y 770°C, zona de deshidroxilación de la illita (Brown y Gallagher, 2003) se produce una pérdida del 6,5%, congruente con la mineralogía, ya que la muestra presenta principalmente illita. La pérdida de peso en el rango de 770 a 1000°C apenas es relevante.

III.1.1.2. Arcilla caolinífera (POV)

III.1.1.2.1. Mineralogía

La tabla 3.7 recoge la mineralogía y semicuantificación de la arcilla caolinítica estudiada. La tabla de la fracción arcilla está recalculada al porcentaje de los filosilicatos e incluye los valores d(060) y la relación Al/(Mg+Fe) de la illita.

Tabla 3. 7. Mineralogía total de la arcilla caolinítica (arriba) y de la fracción arcilla recalculada al porcentaje de filosilicatos (abajo)

	Filosilicatos	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Plagioclasas	Feldespatos K	Otros
POV	78	17			1	4	

	Filosilicatos	Esmectita	Illita	Caolinita	d(060) (Å)	Al/(Mg+Fe)
POV	78		15	63	1,488	0,359

- Muestra POV

La muestra POV presenta un contenido en filosilicatos del 78%. Como minerales subordinados presenta cuarzo (17%), feldespato potásico (4%) y plagioclasa (1%). En la fracción arcilla, se observa la presencia de caolinita (81%) e illita (19%). La illita presenta un FWHM de 0,139º con un tamaño de cristalito de 48 nm y el FWHM de la caolinita es de 0,294º. El valor del espaciado d(060) medido en el diagrama total es de 1.488 Å, correspondiente a filosilicatos dioctaédricos.

Los resultados obtenidos en el estudio mineralógico de la muestras de arcilla caolinífera se recogen en la figura 3.18.

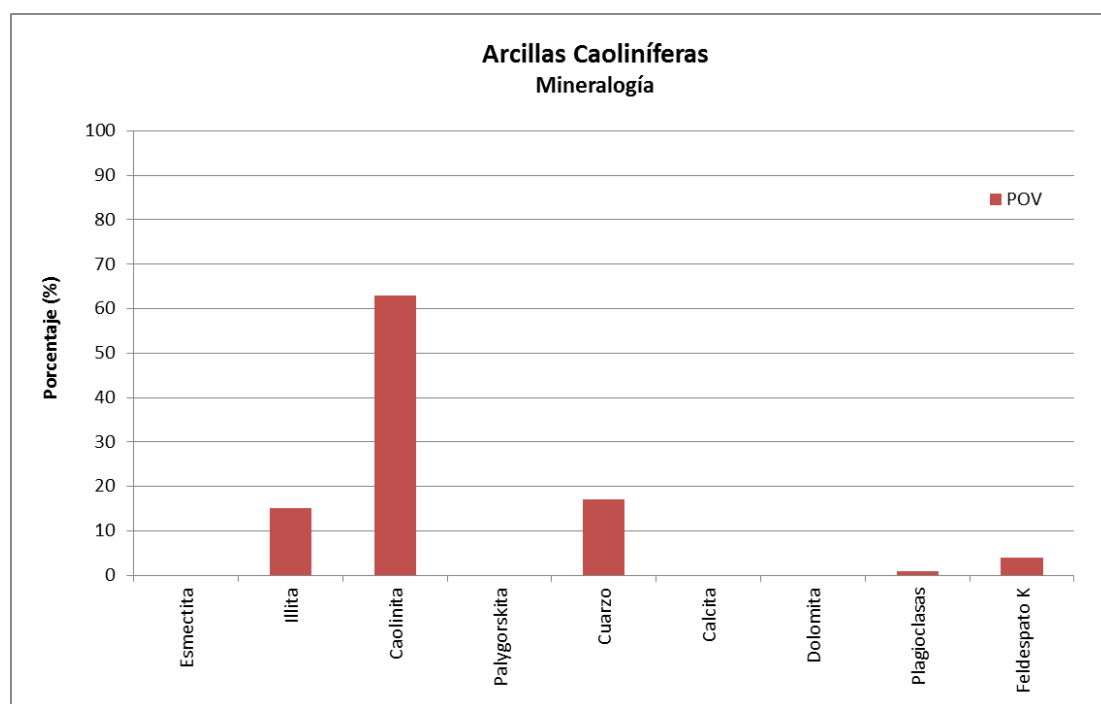


Figura 3. 18. Mineralogía total de la arcilla caolinífera.

F. Filosilicatos. Q. Cuarzo. Fd. Feldespatos

Counts

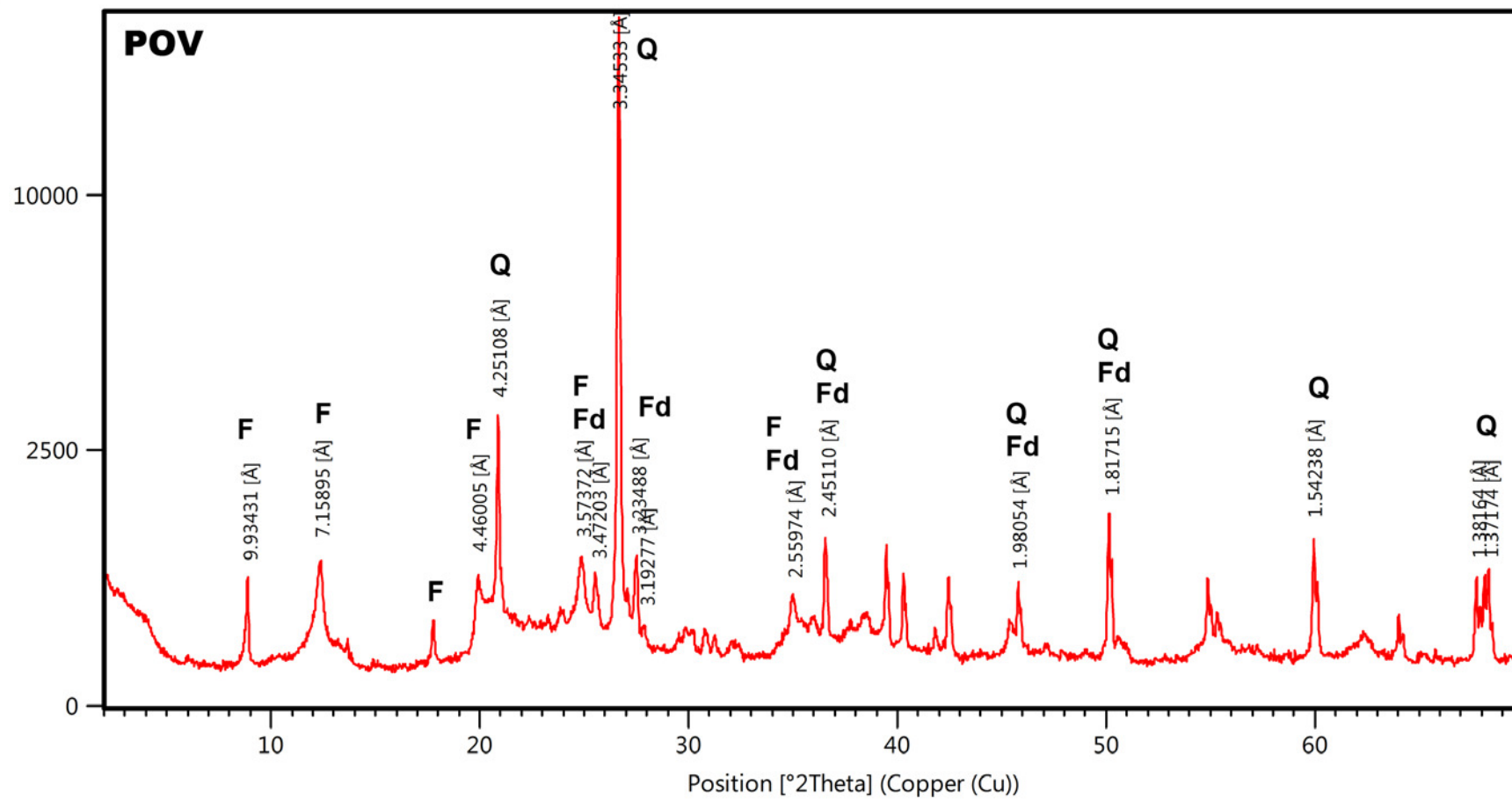


Figura 3. 19. Diagrama de polvo total de la muestra POV.

III. Illita. K. Caolinita.

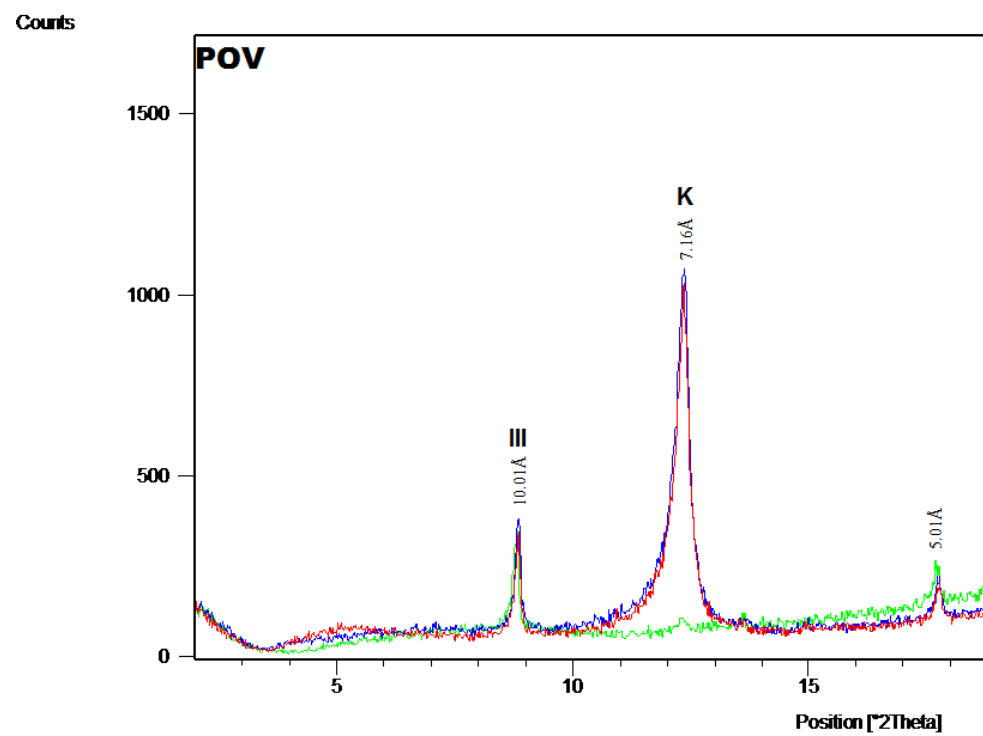


Figura 3. 20. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).

III.1.1.2.2. Composición química

III.1.1.2.2.1. Elementos Mayores

La tabla 3.8 recoge los resultados obtenidos para los elementos mayores de la muestra de arcilla caolinítica.

Tabla 3. 8. Elementos mayores de la arcilla caolinítica (en porcentaje w/w).

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
POV	70,89	19,14	0,81	<0,10	0,13	<0,02	2,31	<0,10	<0,05	0,08	6,56

- Muestra POV

El análisis de elementos mayores indica que el elemento principal es el SiO₂ con un 70,89% debido a la presencia de filosilicatos, cuarzo y feldespatos. El contenido en Al₂O₃ es del 19,14% debido principalmente a la caolinita y en menor proporción debido a illita y feldespatos, minerales estos últimos responsables del contenido en K₂O (<5%).

La figura 3.21 recoge gráficamente los resultados de análisis químico de elementos mayores para la arcilla caolinífera analizada.

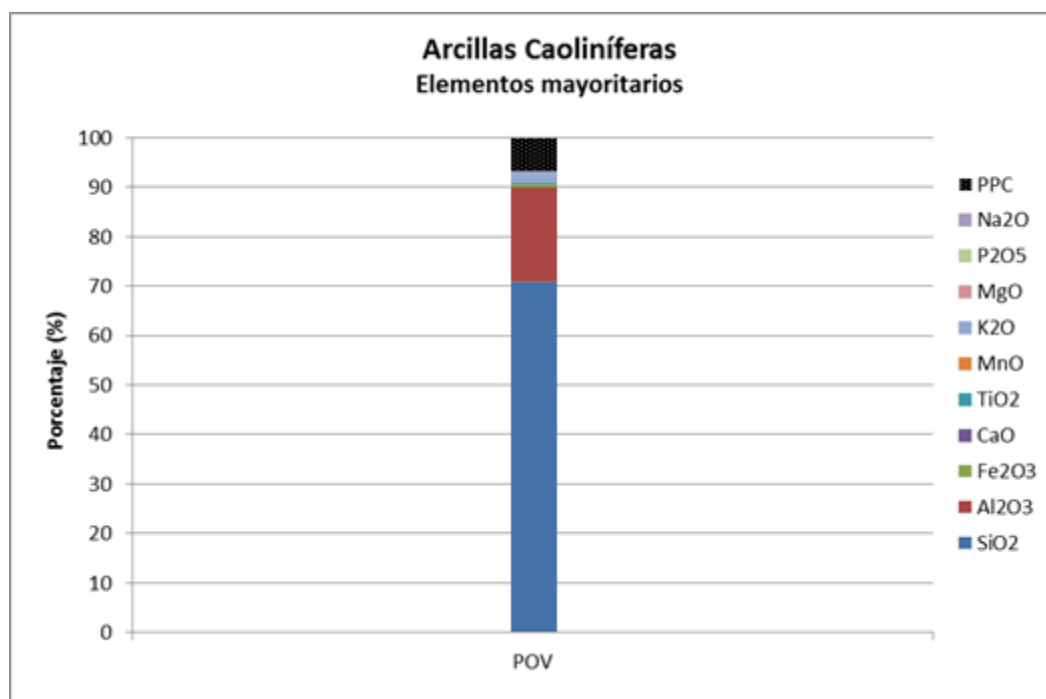


Figura 3. 21. Análisis químico de elementos mayores en la arcilla caolinífera.

III.1.1.2.2.2. Elementos traza

La tabla 3.9 muestra el contenido en elementos traza de la arcilla caolinífera estudiada. Los elementos As, Ba, Sb, Pb y U son considerados elementos traza tóxicos mientras que el resto son potencialmente tóxicos (en ocasiones también esenciales).

Tabla 3. 9. Análisis de elementos traza ($\mu\text{g/g}$) en la arcilla caolinífera

MUESTRA	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ba	Sb	Pb	U
POV	13,60	9,60	2,41	1,30	3,30	7,00	22,20	1,00	76,70	2,37	2,10	15,70

- Muestra POV

La muestra POV presenta unos contenidos en elementos traza tóxicos relativamente bajos. El mayor contenido se obtiene para el Ba con $76,70 \mu\text{g/g}$. El resto de elementos traza se encuentran en concentraciones inferiores a $25 \mu\text{g/g}$. Los elementos traza potencialmente tóxicos presentan todos los contenidos inferiores a $15 \mu\text{g/g}$.

Los resultados obtenidos para los elementos traza de la arcilla caolinífera analizada se recoge en el gráfico de la figura 3.22. Se observa que los contenidos encontrados son muy bajos, sólo destacando el contenido en As y U ($22,20 \mu\text{g/g}$ y $15,70 \mu\text{g/g}$ respectivamente).

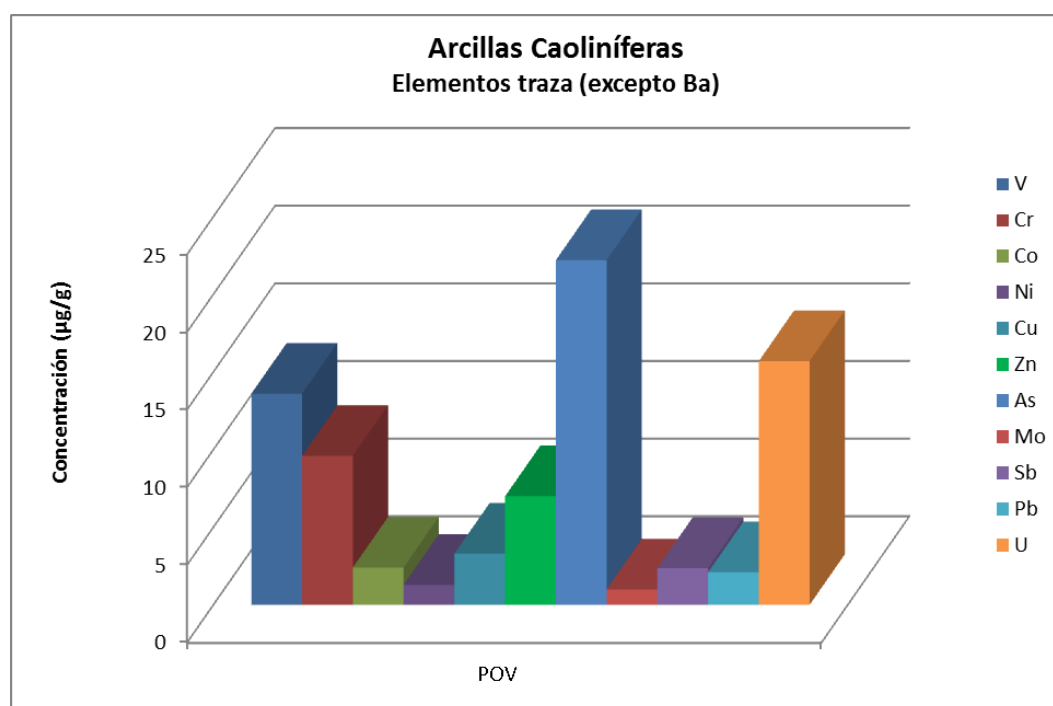


Figura 3. 22. Concentración en elementos traza en la arcilla caolinífera.

III.1.1.2.3. Granulometría

La figura 3.23 recoge la curva de distribución granulométrica acumulada de la arcilla caolinífera POV. En la figura puede observarse que el descenso de la curva empieza pasado el tamaño de 1 mm, presentando un valor en el rango de 2 μm de un 21%.

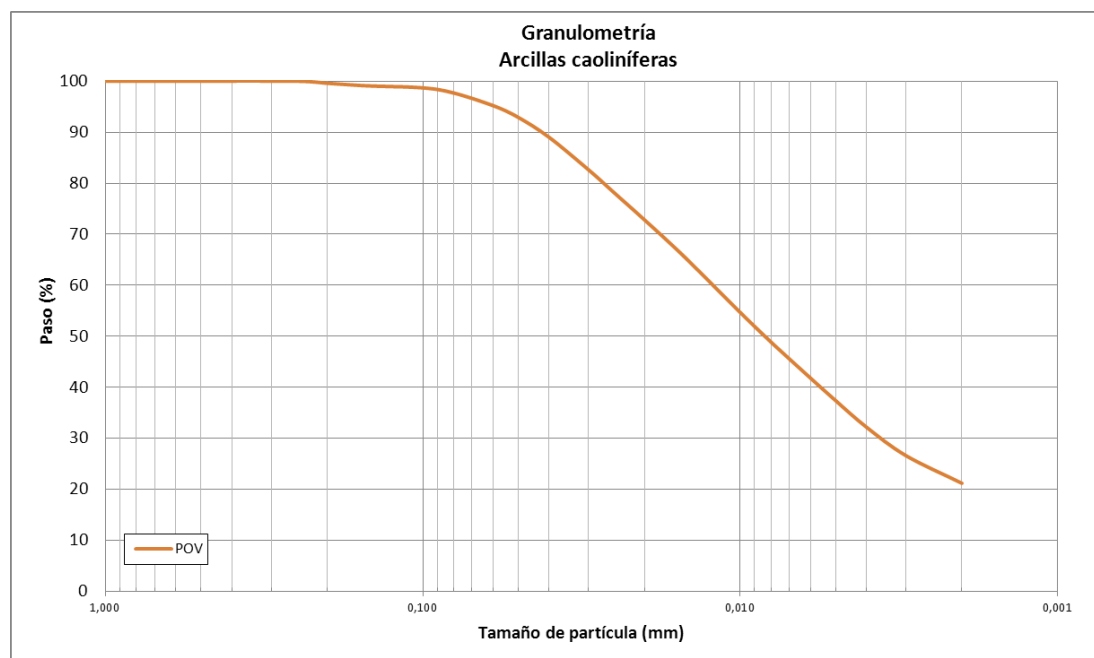


Figura 3. 23. Curva granulométrica acumulada de la arcilla caolinífera

La distribución granulométrica (tabla 3.10) indica un porcentaje mayoritariamente en el rango de los limos, con un 74%, mientras que el porcentaje de fracción arcilla es de tan solo un 21,2%. También destaca un 2,3% de fracción arena.

Tabla 3. 10. Distribución granulométrica de la muestra POV (en %).

(%)	POV
Grava (>2 mm)	0,00
Arena (>63 μm \leq 2 mm)	4,43
Limo (>2\leq63 μm)	74,37
Arcilla (\leq2 μm)	21,20

III.1.1.2.4. Superficie específica (B.E.T.)

La tabla 3.11 recoge el resultado de superficie específica de la muestra estudiada. El valor obtenido es de tan solo 6 m^2/g , muy inferior del valor promedio para las caolinitas, de 15-30 m^2/g que se interpreta como resultado de la baja proporción de caolinita en la muestra total (63%).

Tabla 3. 11. Resultado de superficie específica para la arcilla caolinífera.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)
POV	6

III.1.1.3. Bentonitas (MAG, YUN-1, YUN-2, ARC, SES, ESC, CAB-2)

III.1.1.3.1. Mineralogía

En la tabla 3.12 se recogen los resultados de la mineralogía total y de la fracción arcillosa recalculada al porcentaje de filosilicatos, obtenidos por semicuantificación, se incluye asimismo el valor del espaciado d(060) y la relación (Al/Mg+Fe) de la illita.

Tabla 3. 12. Mineralogía total de bentonitas (arriba) y de la fracción arcilla recalculada al porcentaje de filosilicatos (abajo).

	Filosilicatos	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Plagioclasea	Feldespato K	Otros
MAG	96	1			2	1	Zeolita, Id
YUN-1	96	3			<1	<1	
YUN-2	91	3		Id	3	3	
ARC	86	2			12		Zeolita, Id
SES	93	2	1	1	1	2	
ESC	80	3	6	1	8		1% Anfíbol, 1% Zeolita
CAB-2	77	4	11	3	5		

	Filosilicatos	Esmectita	Illita	Caolinita	Palygorskita	Sepiolita	d(060) (Å)	Al/(Mg+Fe)
MAG	96	82	12	2			1,527	0,399
YUN-1	96	90	6				1,526	0,588
YUN-2	91	78	12	1			1,526	0,350
ARC	86	86					1,501	-
SES	93	70	23	Id	Id		1,530 1,497	0,219
ESC	80	80					1,491	-
CAB-2	77	70	7	Id		Id	1,521	0,124

- Muestra MAG

La muestra total presenta un contenido en filosilicatos de un 96%. Como minerales accesorios, presenta plagioclasea (2%), cuarzo (1%) y feldespato potásico (1%). También hay indicios de zeolitas (clinoptilolita-heulandita). En la fracción arcilla predomina la esmectita (86%), con illita (13%) y caolinita (2%) subordinados. Para la esmectita el FWHM es de 1,346° y el tamaño de cristalito es de 5 nm, mientras que para la illita el FWHM es de 0,282° y su tamaño de cristalito es de 24 nm. El espaciado d(060) medido en el diagrama de polvo total es de 1,527 Å, que indica predominio del carácter trioctaédrico de los filosilicatos. De acuerdo con Galán et al. (1986) la esmectita magnésica de la localidad estudiada (Magán) es de tipo saponita. El examen mediante microscopía electrónica de barrido muestra un material compacto con inclusiones de minerales detríticos como el circón (Zr) (lámina 2A, lámina 3 EDX-3), la esmectita muestra la típica morfología arrugada (lámina 2B).

- Muestra YUN-1

La muestra total presenta un 96% de filosilicatos. En bajo contenido se han identificado cuarzo (3%), feldespato potásico (<1%) y plagioclasa (<1%). La fracción arcilla presenta un 94% de esmectita y un 6% de illita. El FWHM de la esmectita es de 1,286° y el tamaño de cristalito es de 7nm, mientras que en la illita el FWHM es de 0,371° y 24 nm el tamaño de cristalito. El espaciado d(060) medido en el diagrama de polvo total es de 1,526 Å, indicando que los filosilicatos son predominantemente trioctaédricos. De acuerdo con Pozo et al. (1991) la esmectita magnésica de la localidad estudiada (Yuncos) es de tipo saponita.

La microscopía electrónica de barrido (lámina 2C y lámina 3) muestra morfologías típicas de esmectita y la presencia de inclusiones de minerales detríticos dispersos entre los que se han reconocido láminas de mica moscovita (Mi, EDX 4) y granos de ilmenita (Im, EDX 5) y plagioclasa (Pl, EDX 6).

- Muestra YUN-2

Esta bentonita, muestra ligeras diferencias con respecto a YUN-1 al presentar una mayor contaminación de minerales detríticos. Los filosilicatos presentes en la muestra total tienen un porcentaje del 91%, y como minerales accesorios se ha encontrado cuarzo (3%), feldespato potásico (3%), plagioclasa (3%) y dolomita (indicios). La fracción arcilla se compone mayoritariamente de esmectita (78%), illita (12%) y caolinita (1%). El FWHM en la esmectita alcanza un valor de 1,203° con un tamaño de cristalito de 7 nm, mientras que en la illita se ha encontrado un valor de 0,245° y un tamaño de cristalito de 36 nm. El espaciado d(060) es de 1,526 Å lo que indica predominio de filosilicatos trioctaédricos. De acuerdo con Pozo et al. (1991) la esmectita magnésica, como en la muestra YUN-1, es de tipo saponita.

- Muestra ARC

El contenido en filosilicatos en la muestra total alcanza el 86%. Como minerales subordinados se han identificado plagioclasa (12%) y cuarzo (2%). También hay indicios de zeolitas (clinoptilolita-heulandita). La fracción arcillosa es totalmente esmectítica, y de acuerdo con Caballero et al. (2005) en este yacimiento (Archidona) de tipo montmorillonita. El valor de FWHM para la esmectita es de 1,125° y el tamaño de cristalito obtenido es de 8 nm. El espaciado d(060) medido en el diagrama de polvo total es de 1,499 Å, lo que indica el carácter dioctaédrico de los filosilicatos. En el examen de la muestra mediante microscopía electrónica de barrido se observan agregados compactos de esmectita con inclusiones de apatito, biotita (Bi, EDX-7) y monacita (Mo, EDX-8) (lámina 2D y lámina 3). La masa arcillosa muestra la morfología arrugada típica de la esmectita (lámina 2E).

- Muestra SES

La muestra total presenta un contenido en filosilicatos de un 93%. Como minerales accesorios presenta cuarzo (2%), feldespato potásico (2%), calcita (1%), dolomita (1%) y plagioclasa (1%). En la fracción arcilla, se observa la presencia de esmectita (75%) e illita (25%), e indicios de palygorskita, caolinita y sepiolita. Los valores de FWHM para esmectita e illita son 1,993° y 0,548°, respectivamente. El tamaño de cristalito obtenido para la esmectita es de 4 nm y el de illita de 16

nm. El espaciado d(060) medido en el diagrama de polvo total presenta dos máximos a 1,53 Å y 1,497 Å, lo que indica mezcla de filosilicatos dioctaédricos y trioctaédricos en la muestra.

- Muestra ESC

La muestra total presenta un contenido en filosilicatos del 80%. Como minerales subordinados presenta plagioclasa (8%), calcita (6%), cuarzo (3%) y dolomita (1%). Además hay indicios de anfíbol y zeolita (clinoptilolita-heulandita) (<5%). En la fracción arcilla, el único filosilicato encontrado es la esmectita, con un valor de FWHM de 1,002° y un tamaño de cristalito de 4 nm. El espaciado d(060) medido en el diagrama de polvo total es de 1,497 Å indicando carácter dioctaédrico. Acorde a Pelayo et al. (2011) la esmectita de este yacimiento (Escullos) pertenece a la serie montmorillonita-beidellita, predominando un término u otro según los niveles del yacimiento. En el examen mediante microscopía electrónica de barrido la esmectita muestra morfologías laminares características (lámina 2F) y se corrobora la presencia de granos de anfíbol (Am) (lámina 2G, lámina 3 EDX-9).

- Muestra CAB-2

El contenido en filosilicatos de la muestra total es de un 77%. Como minerales subordinados se han identificado calcita (11%), plagioclasa (5%), cuarzo (4%) y dolomita (3%). La fracción arcilla está constituida predominantemente por esmectita (91%) con illita subordinada (10%) e indicios de caolinita y sepiolita. Los valores de FWHM para esmectita e illita son 1,259° y 1,259°, respectivamente. Los tamaños de cristalito son de 7 nm para esmectita y de 19 nm para illita. El espaciado d(060) medido en el diagrama de polvo total es de 1,522 Å, indicando predominio de filosilicatos trioctaédricos. De acuerdo con Pozo et al. (1999) la esmectita magnésica en el yacimiento (Cabañas de la Sagra) es de tipo saponita. En la microscopía electrónica de barrido se observan localmente inclusiones de calcita (lámina 2H) y en la masa esmectítica morfologías intraclásticas y agregados arrugados típicos de las esmectitas (lámina 3A).

La figura 3.24 resume los resultados obtenidos en el estudio mineralógico de las bentonitas analizadas. Puede observarse que todas las muestras tienen contenidos en esmectita superiores al 70%. Con la excepción de la muestra SES, la esmectita es trioctaédrica (magnésica) en MAG, YUN-1, YUN-2 y CAB-2, pero dioctaédrica (alumínica) en ARC y ESC. Las bentonitas más puras corresponden principalmente a las bentonitas trioctaédricas MAG, YUN-1 y YUN-2.

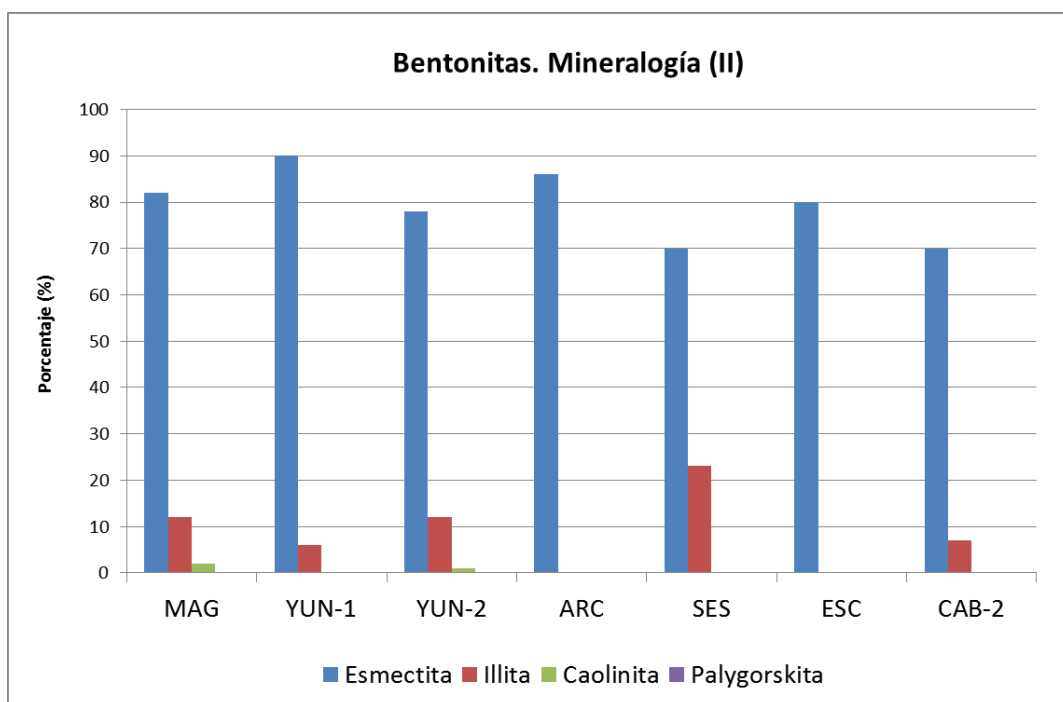
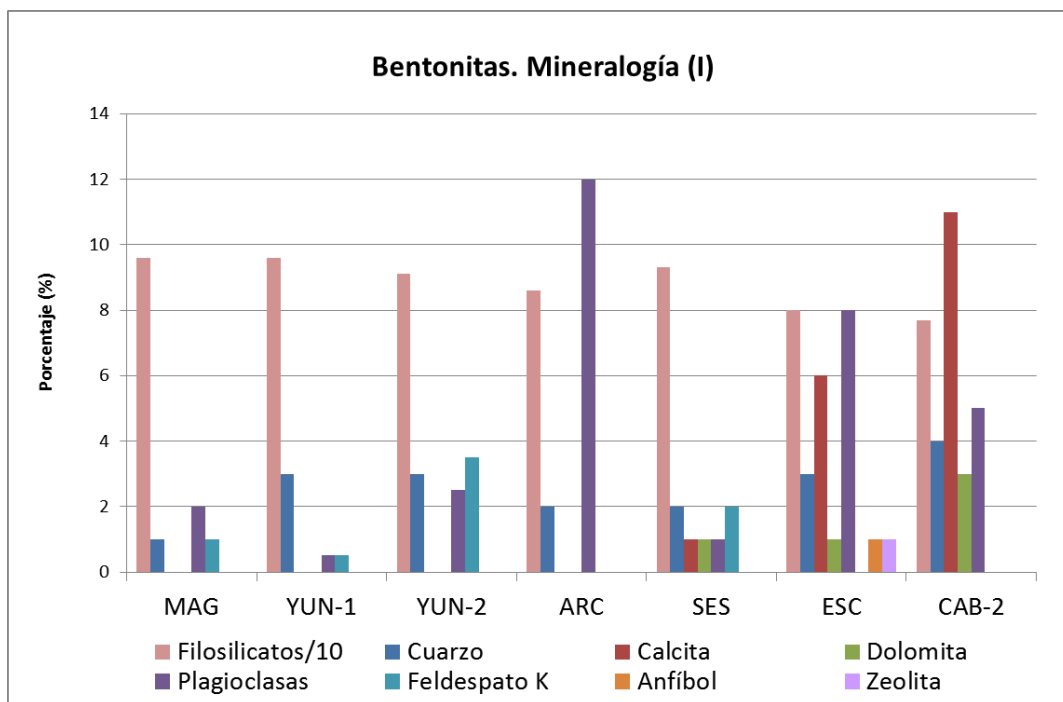


Figura 3. 24. Mineralogía total y de la fracción arcilla de las bentonitas.

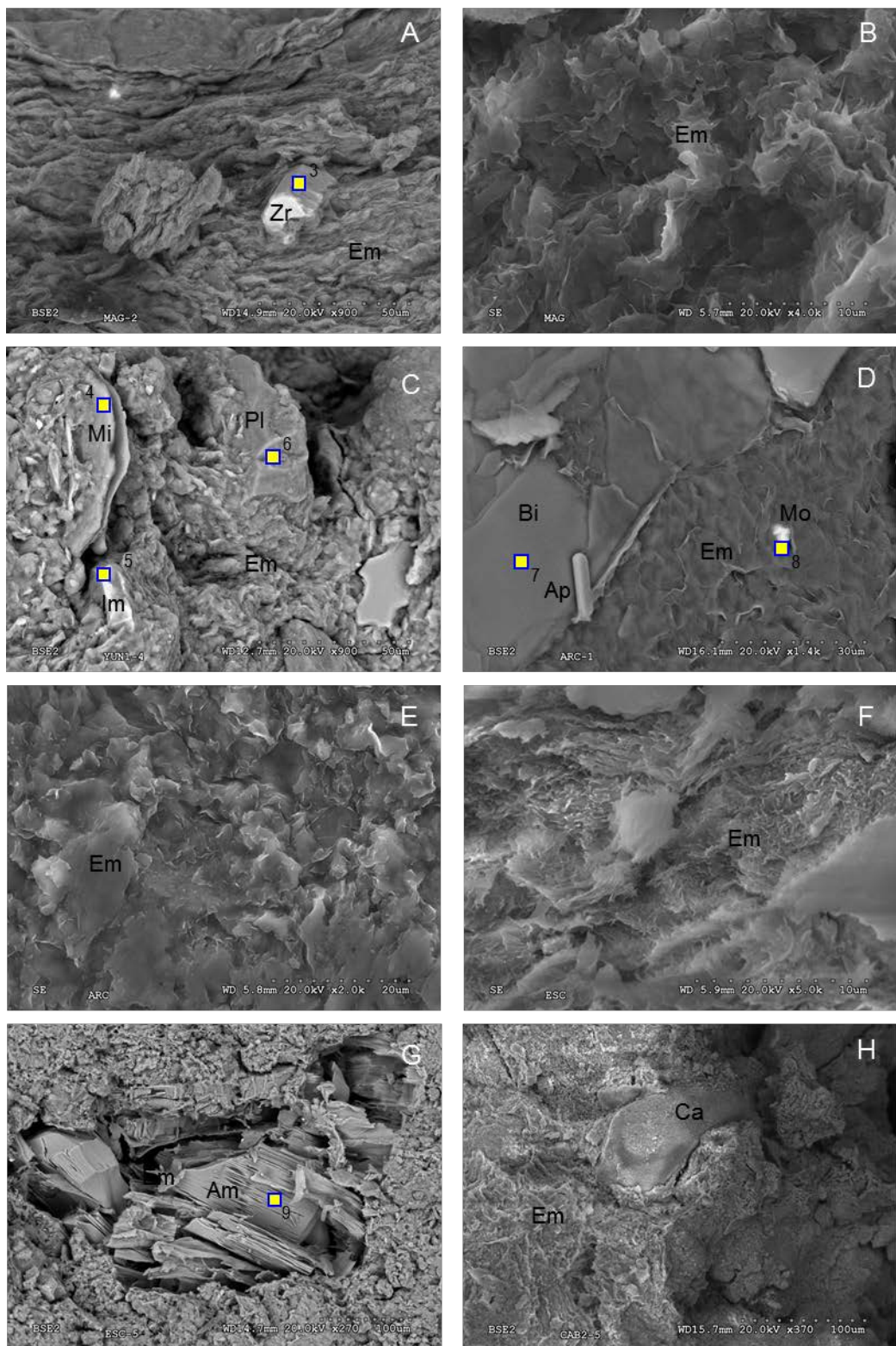


Lámina 2. Microscopía electrónica de barrido de las bentonitas. A. Campo general mostrando esmectita (Em) con inclusión de circón (Zr) (RDY-3, lámina 3) (MAG). B. Detalle de las morfologías arrugadas típicas de esmectita (MAG). C. Componentes detríticos incluidos en la esmectita (Em). Se identifican moscovita (Mi) (EDX-4, lámina 3), ilmenita (Il) (EDX-5, lámina 3) y plagioclasa (Pl) (EDX-6, lámina 3) (YUN-1). D. Inclusiones de biotita (Bi) (EDX-7, lámina 3), monacita (Mo) (EDX-8, lámina 3) y apatito (Ap) en la esmectita (Em) de ARC. F. Aspecto general de agregados de esmectita (Em) en la muestra ESC. G. Detalle de la presencia de anfíbol (Am) (EDX-9, lámina 3) (ESC). H. Campo general mostrando calcita (Ca) incluida en esmectita (Em) (CAB-2).

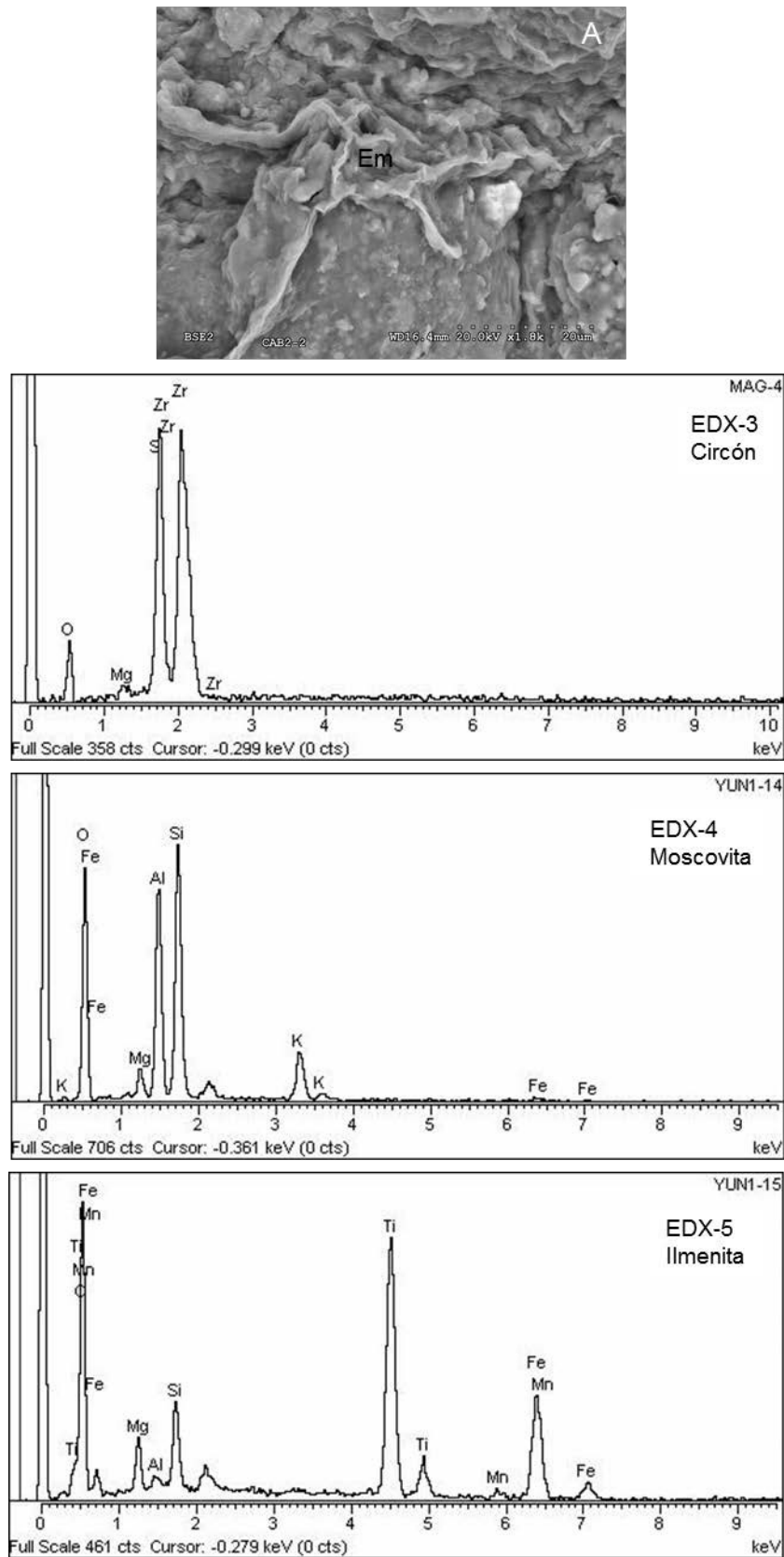


Lámina 3. Microscopía electrónica de barrido y análisis EDX de las bentonitas. A. Detalle de la morfología arrugada de la esmectita (Em) en microláminas deformadas entre intraclastos también esmectíticos.

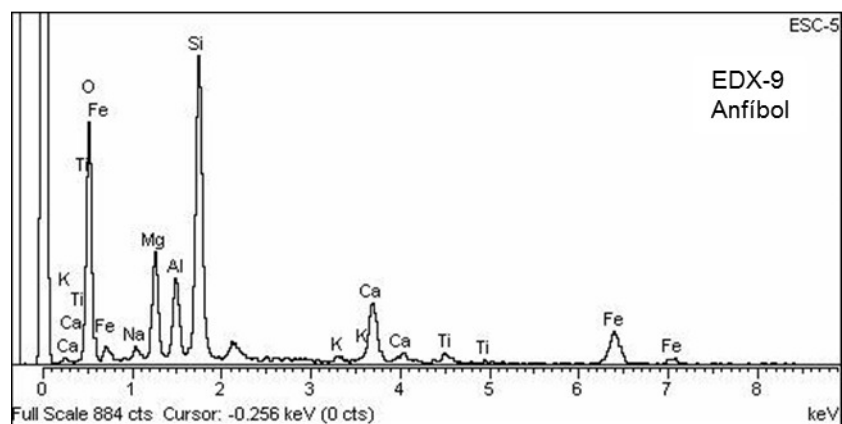
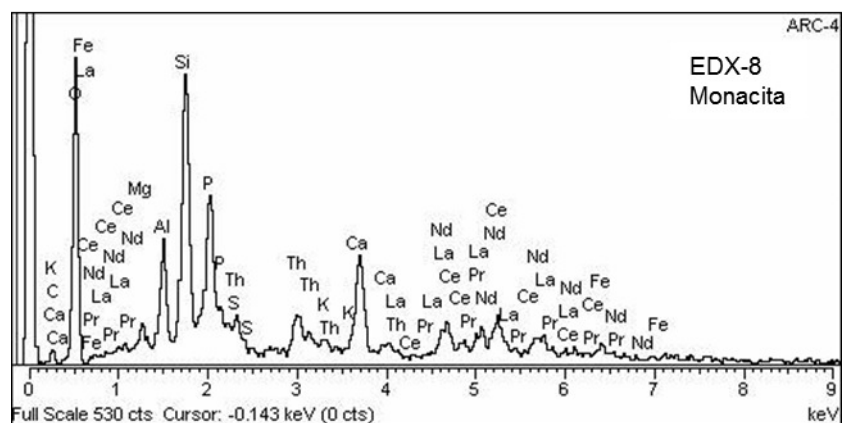
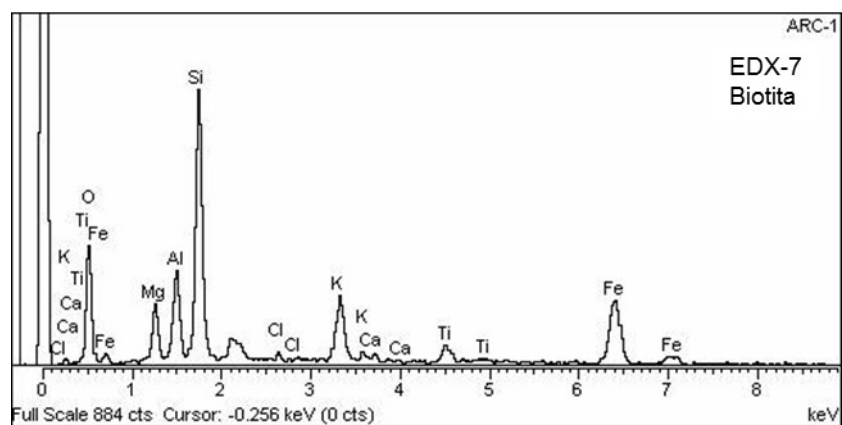
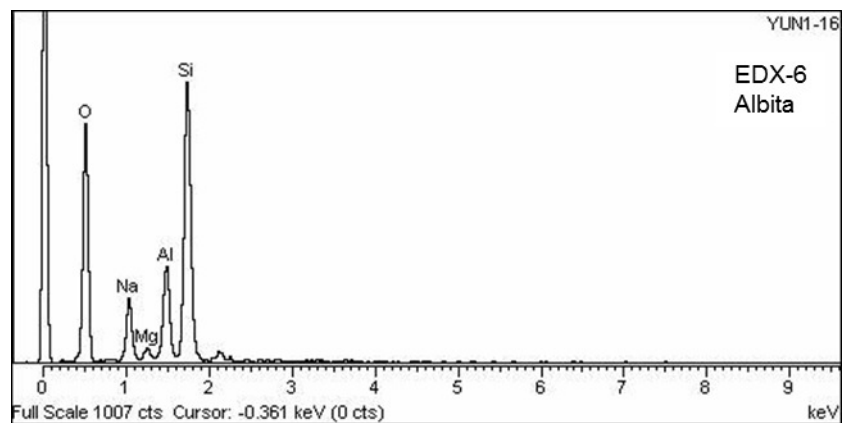


Lámina 3. (continuación). Microscopía electrónica de barrido y análisis EDX de las bentonitas.

F. Filosilicatos. Z. Zeolita. Q. Cuarzo. Fd. Feldespatos

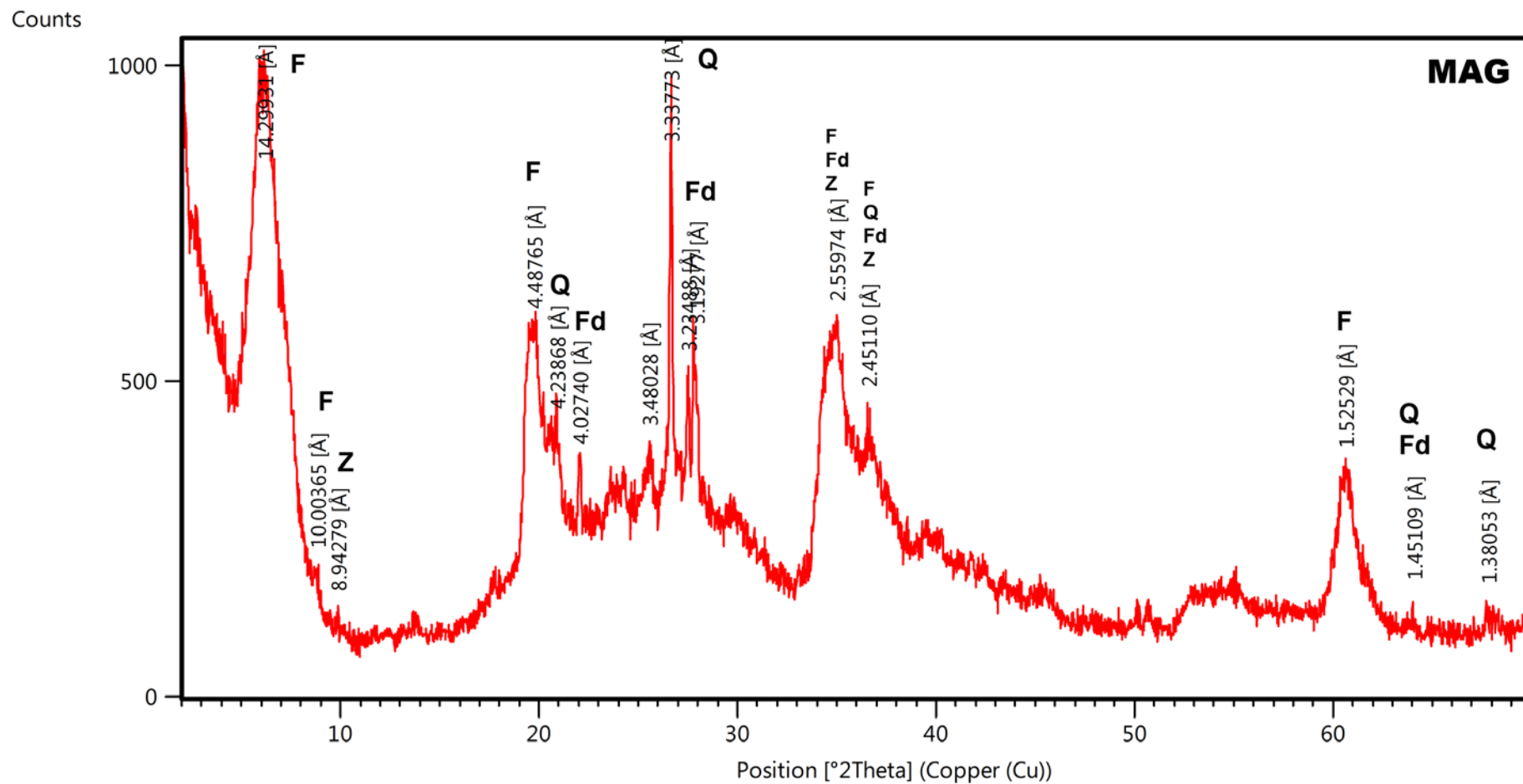


Figura 3. 25. Diagrama de polvo total de la muestra MAG.

F. Filosilicatos. Q. Cuarzo. Fd. Feldespatos

Counts

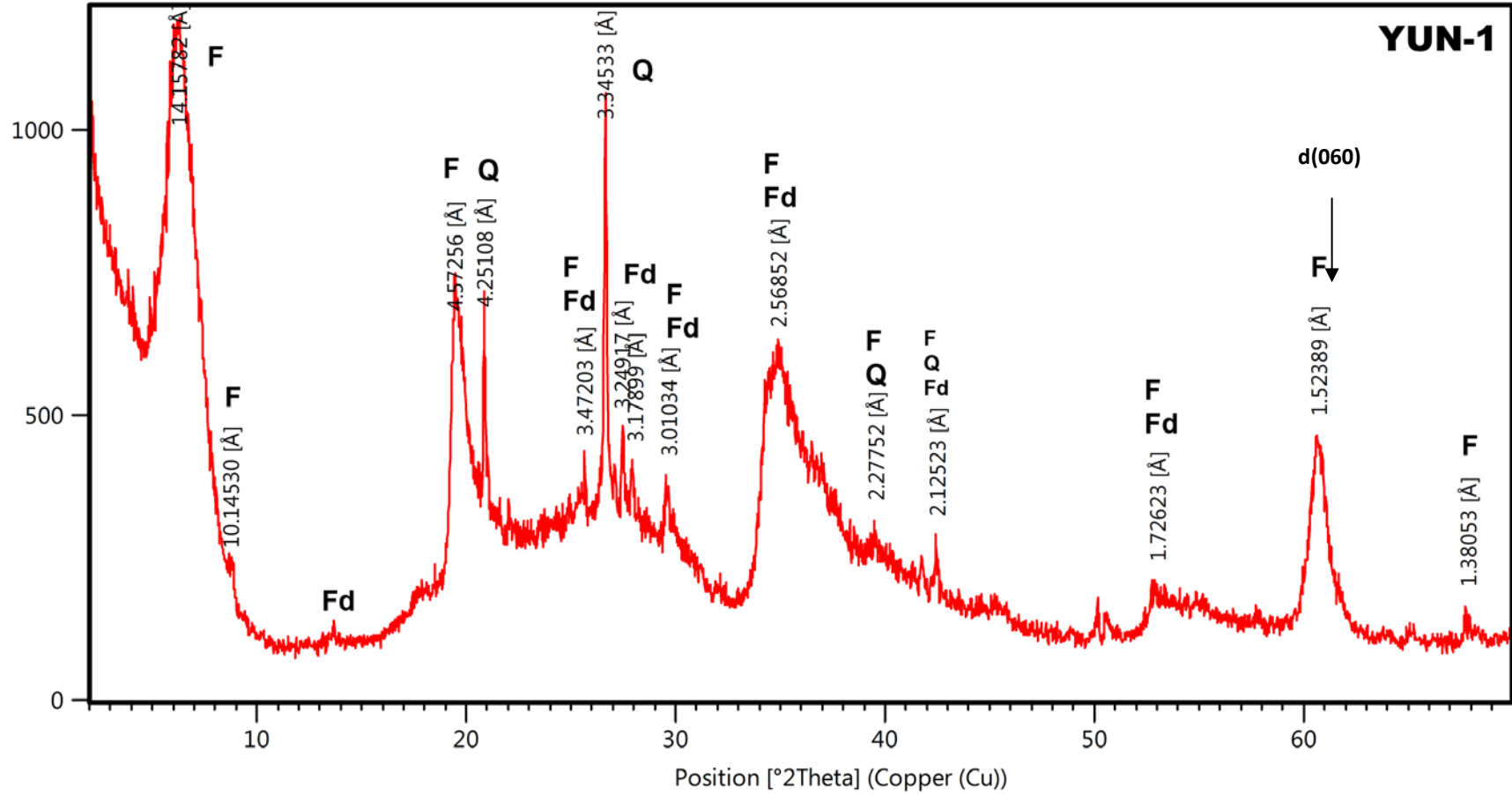


Figura 3. 26. Diagrama de polvo total de la muestra YUN-1.

Em. Essectita. III. Illita. K. Caolinita.

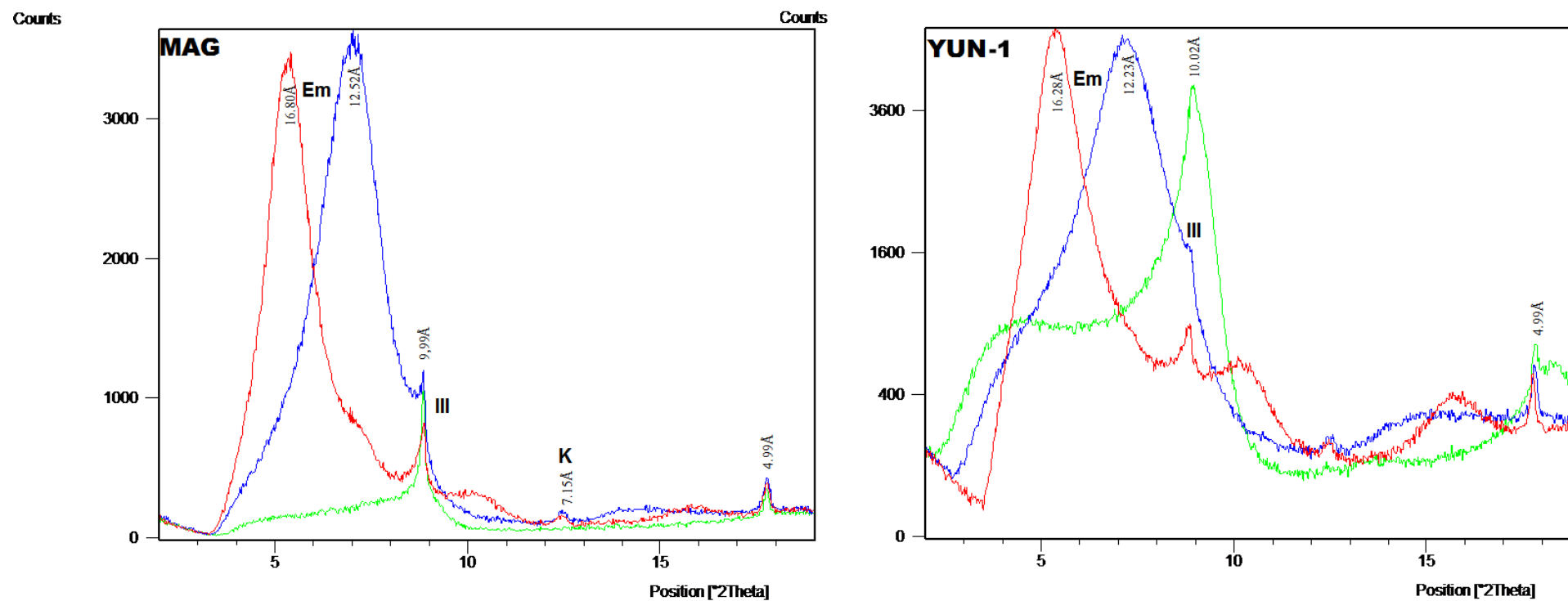


Figura 3. 27. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).

F. Filosilicatos. Z. Zeolita. Q. Cuarzo. Fd. Feldespatos

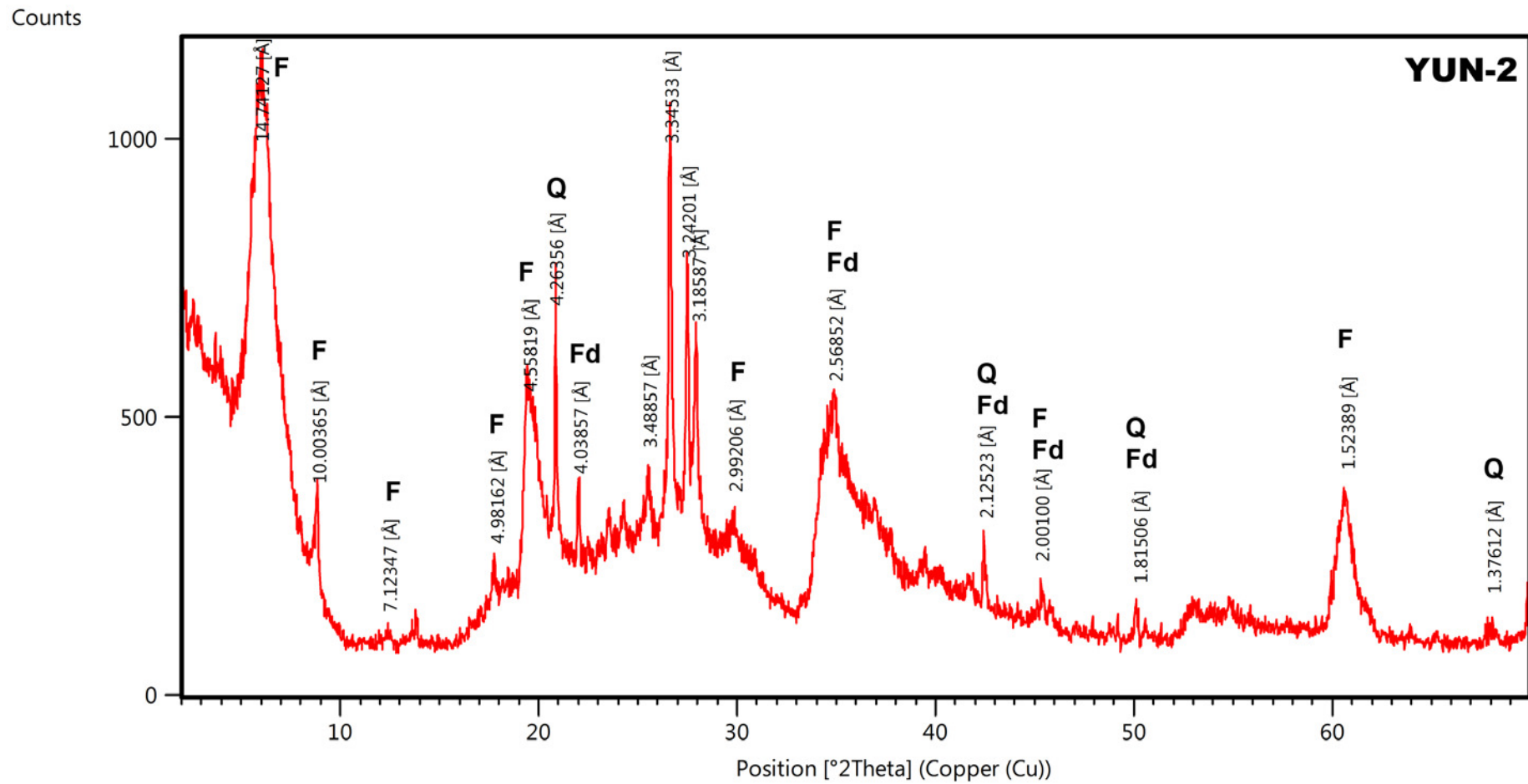


Figura 3. 28. Diagrama de polvo total de la muestra YUN-2.

F. Filosilicatos. Z. Zeolita. Q. Cuarzo. Fd. Feldespatos

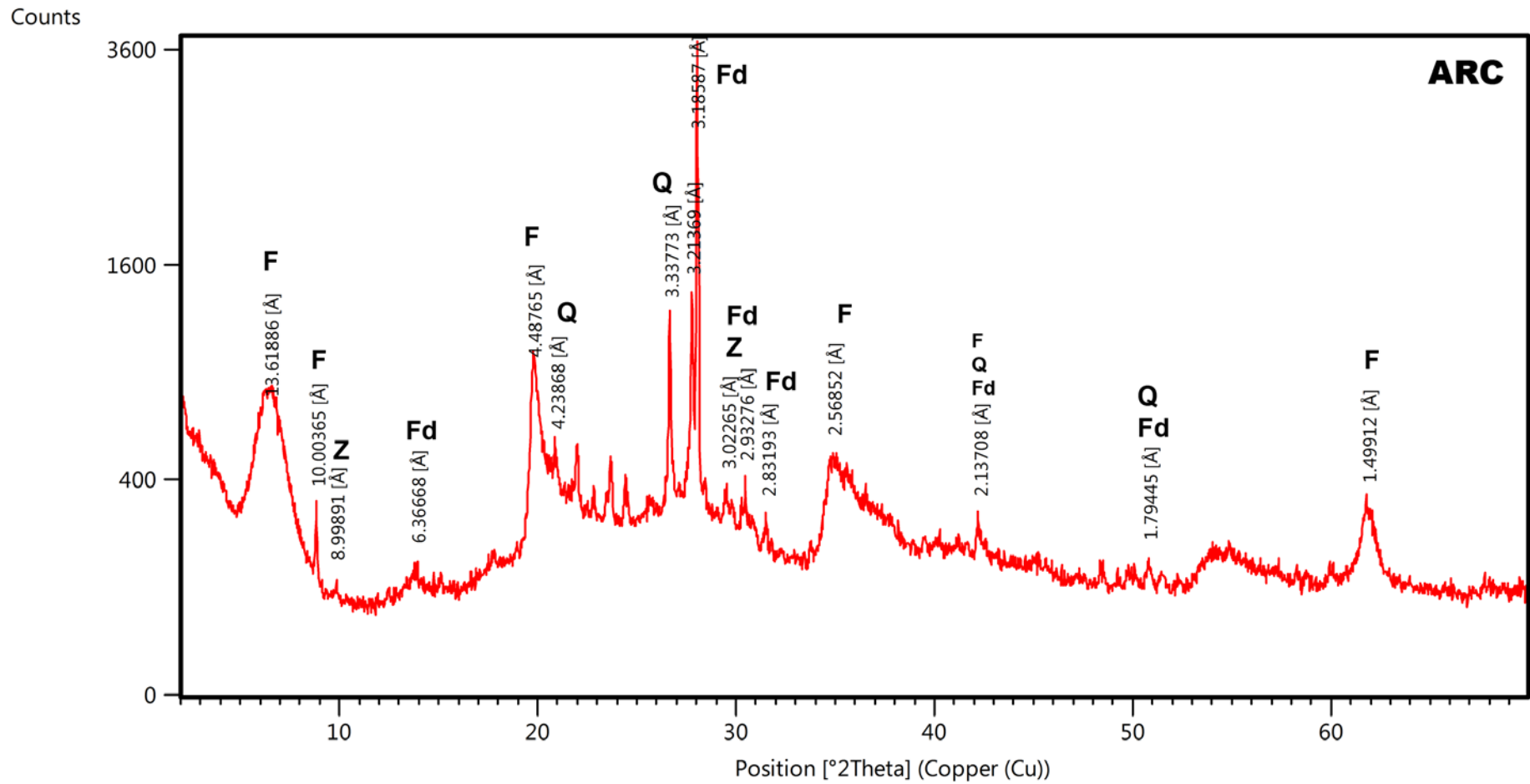


Figura 3. 29. Diagrama de polvo total de la muestra ARC.

Em. Esmeclita. III. Illita. K. Caolinita.

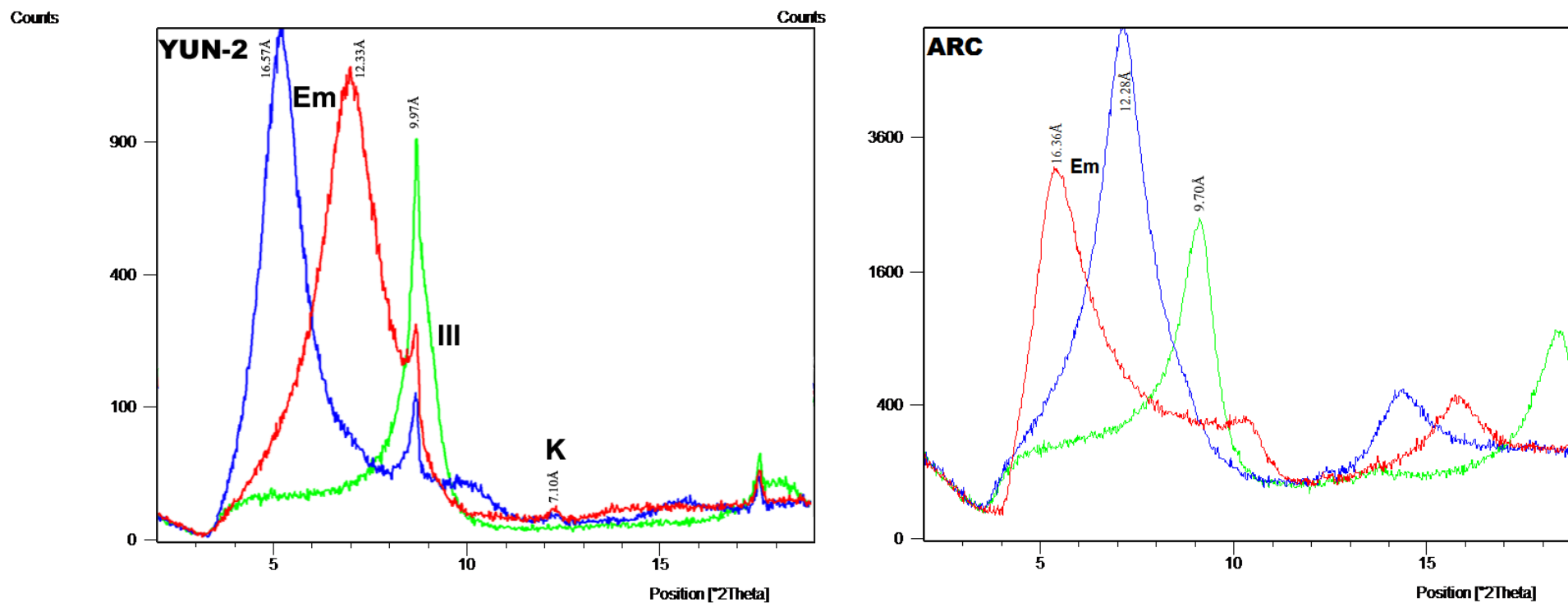


Figura 3. 30. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).

F. Filosilicatos. Q. Cuarzo. Fd. Feldespatos

Counts

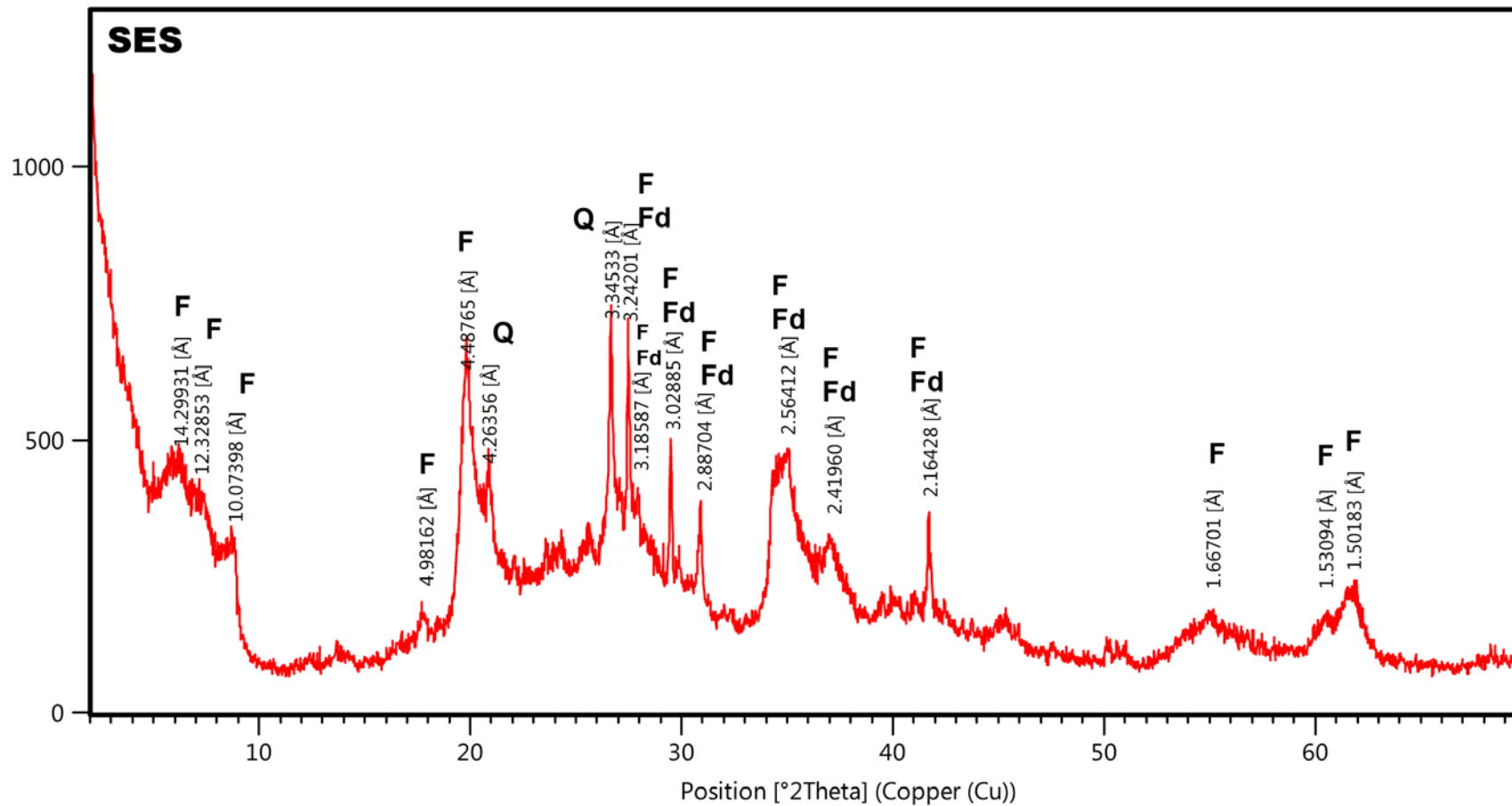


Figura 3. 31. Diagrama de polvo total de la muestra SES.

F. Filosilicatos. Z. Zeolita. A. Anfíbol. Q. Cuarzo. Fd. Feldespatos. Ca. Calcita

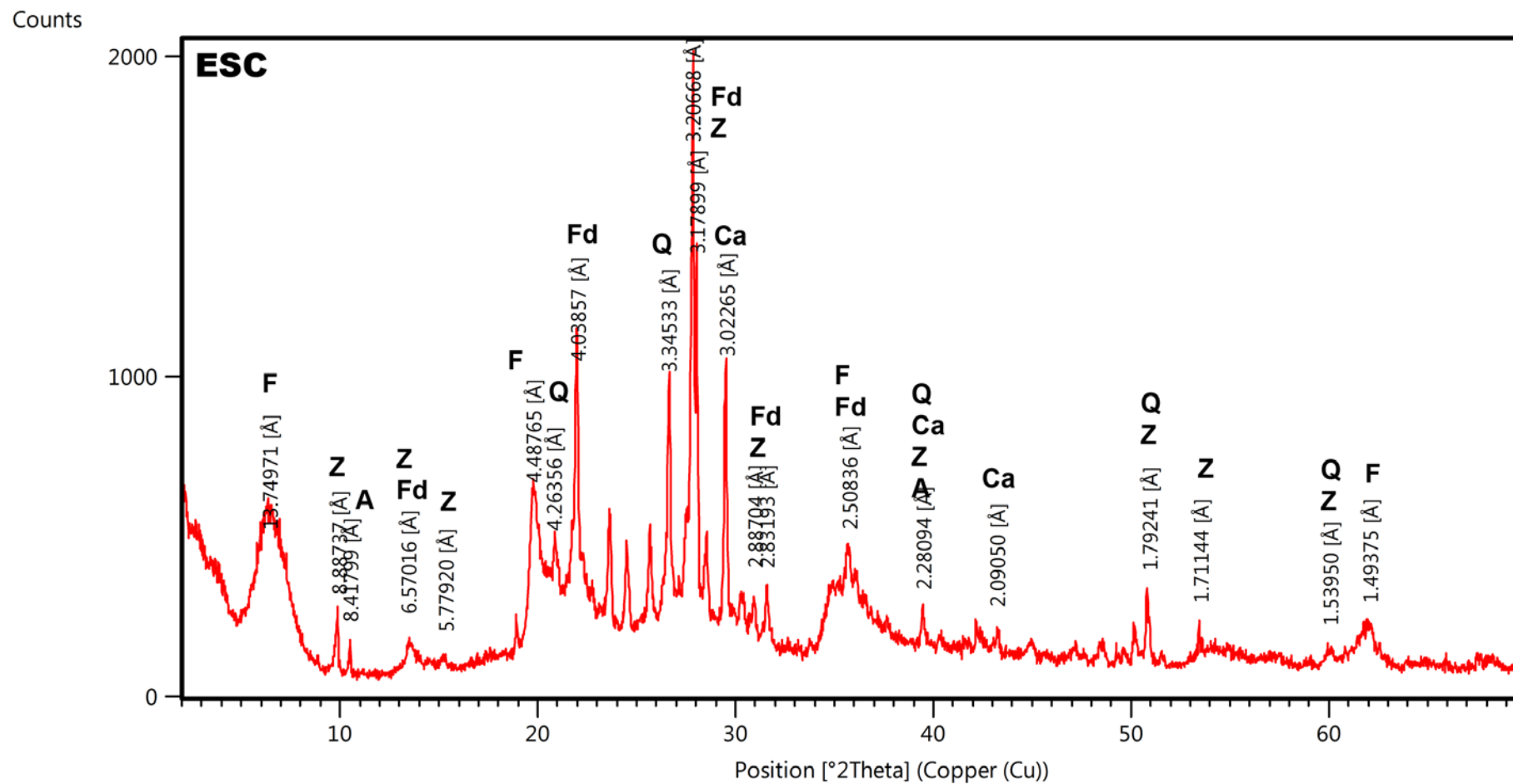


Figura 3. 32. Diagrama de polvo total de la muestra ESC.

Em. Esmeclita. Ill. Illita. K. Caolinita. Pk. Palygorskita. Sp. Sepiolita.

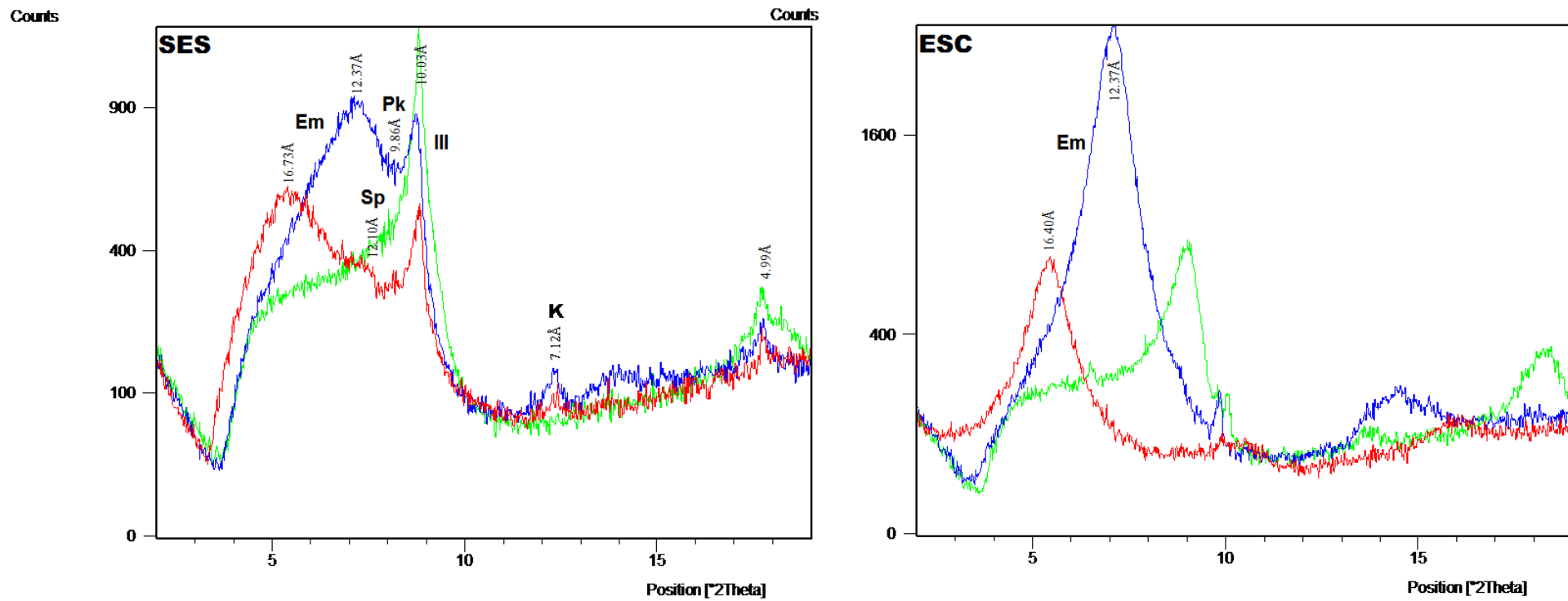


Figura 3. 33. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).

F. Filosilicatos. Q. Cuarzo. Fd. Feldespatos Ca. Calcita. Do. Dolomita

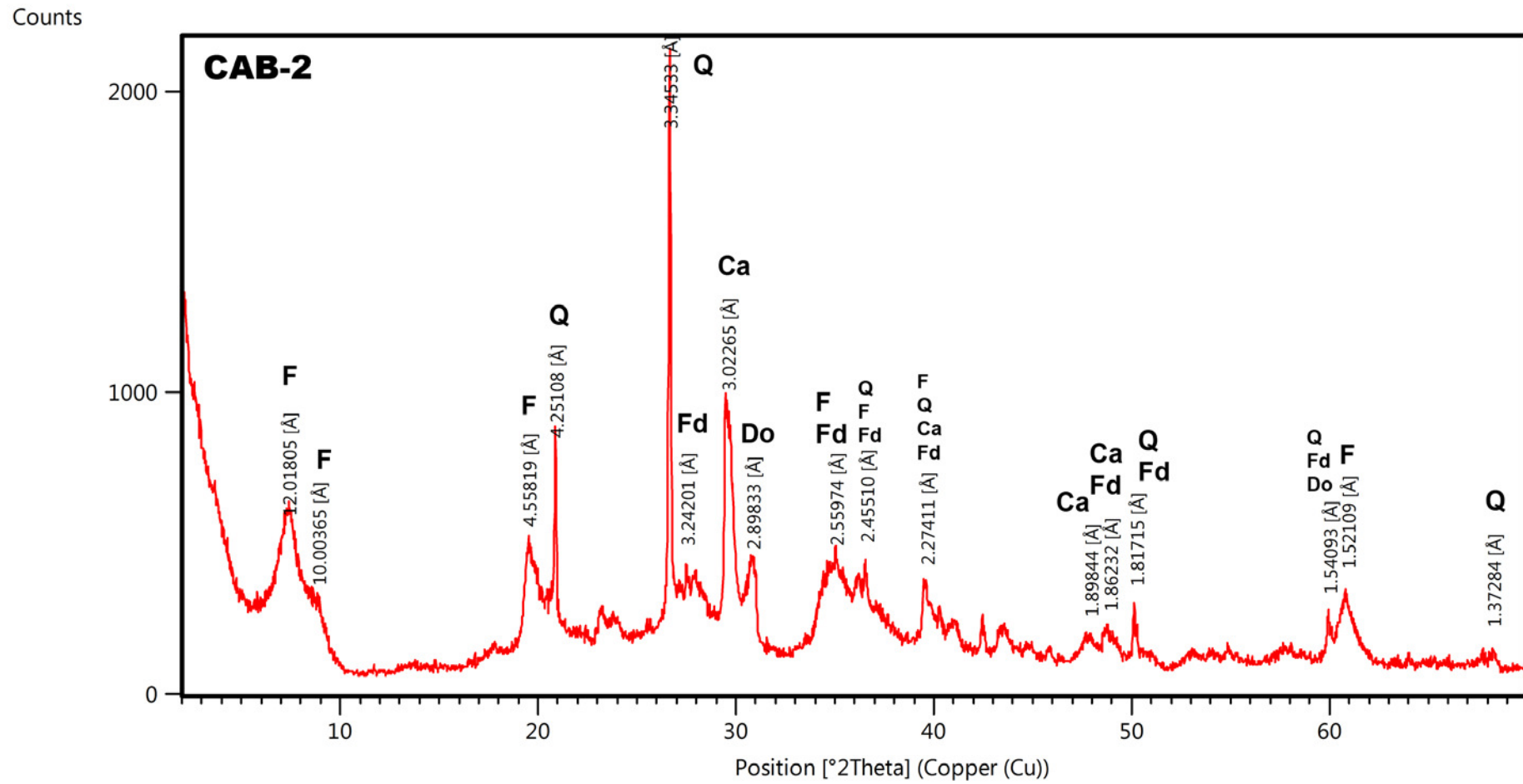


Figura 3. 34. Diagrama de polvo total de la muestra CAB-2.

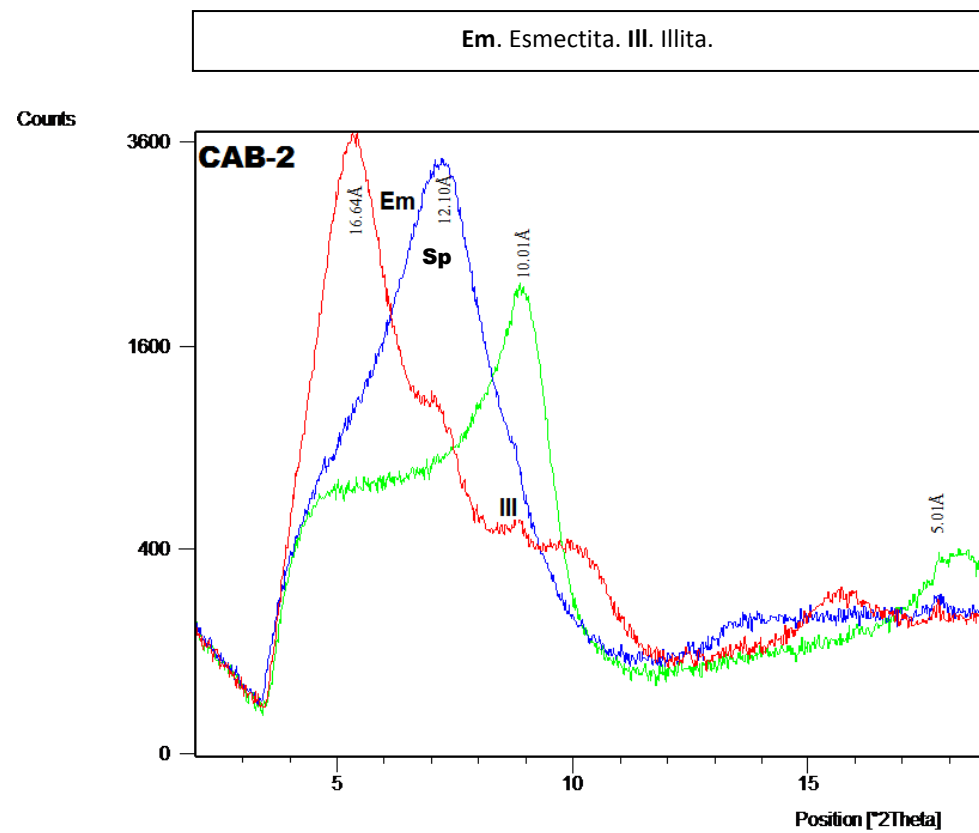


Figura 3. 35. Agregado orientado de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).

III.1.1.3.2. Composición química

III.1.1.3.2.1. Elementos Mayores

La tabla 3.13 muestra los resultados de los análisis químicos de elementos mayores en las muestras de bentonitas.

Tabla 3. 13. Elementos mayores en las bentonitas (en porcentaje w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
MAG	50,95	7,56	2,73	0,77	0,39	0,03	1,35	18,83	<0,05	0,34	17,02
YUN-1	51,08	5,54	1,88	0,97	0,31	0,06	1,09	22,53	<0,05	0,18	16,33
YUN-2	51,97	6,96	2,33	1,01	0,39	0,05	1,57	20,24	0,03	0,63	14,80
ARC	55,70	16,28	3,94	2,11	0,30	0,03	1,60	4,63	<0,05	1,34	14,02
SES	50,93	14,62	5,52	1,59	0,55	0,04	2,87	7,65	0,11	0,26	15,85
ESC	56,42	15,57	4,42	4,43	0,47	0,04	1,04	3,51	0,05	1,52	12,52
CAB-2	46,47	2,52	0,99	10,23	0,14	0,02	0,41	20,31	<0,05	0,97	17,90

- Muestra MAG

En el análisis de elementos mayores, predomina el SiO₂ con un contenido de 50,95%, destaca también los contenidos de MgO (18,83%) y Al₂O₃ (7,56%). El predominio de filosilicatos trioctaédricos y la presencia de feldespatos justifican esta composición.

- Muestra YUN-1

El contenido en SiO₂ alcanza el 51,08%, destacando también los porcentajes de MgO (22,53%) y Al₂O₃ (5,54%). De nuevo el predominio de filosilicatos trioctaédricos es coherente con la composición obtenida.

- Muestra YUN-2

El contenido en SiO₂ alcanza el 51,97%, destacando también los porcentajes de MgO (22,53%), Fe₂O₃ (2,332%), Na₂O (0,634%) y Al₂O₃ (6,96%). Como en las muestras previas el predominio de filosilicatos trioctaédricos justifica esta composición.

- Muestra ARC

El contenido en SiO₂ es predominante con un 55,70% seguido del Al₂O₃ (16,28%) y en menor proporción Fe₂O₃ (3,94%), MgO (4,63%), CaO (2,11%) y K₂O (1,60%). Esta composición es coherente con el predominio en filosilicatos dioctaédricos y feldespatos.

- Muestra SES

El elemento mayoritario en la muestra es el silicio, con un porcentaje de SiO₂ del 50,93%, destacan además los contenidos en Al₂O₃ (14,62%), Fe₂O₃ (5,52%) y MgO (7,65%). La composición corrobora el carácter di-trioctaédrico de los filosilicatos predominantes en la muestra.

- Muestra ESC

Destaca un porcentaje de SiO_2 del 56,42% seguido en abundancia por el Al_2O_3 (15,57%), mas subordinados se presentan Fe_2O_3 (4,42%), CaO (4,43%) y MgO (3,51%). La composición se justifica por el predominio de filosilicatos dioctaédricos y en parte por la presencia de plagioclasa, anfíbol y calcita.

- Muestra CAB-2

El análisis de elementos mayores muestra un contenido en SiO_2 de 46,47%, con abundante MgO (20,31%) y escaso Al_2O_3 (2,52%). El predominio de filosilicatos trioctaédricos justifica esta composición. El contenido en CaO alcanza el 10,23% procedente principalmente de calcita y plagioclasa.

La figura 3.36 recoge gráficamente los resultados del análisis químico de los elementos mayores en las bentonitas estudiadas. Se observa que para todas las muestras el SiO_2 aparece en porcentajes comprendidos entre el 46% y el 57%, siendo las muestras dioctaédricas las de mayor contenido. Las variaciones en Al_2O_3 y MgO están lógicamente controladas por el tipo de esmectita predominante en la bentonita.

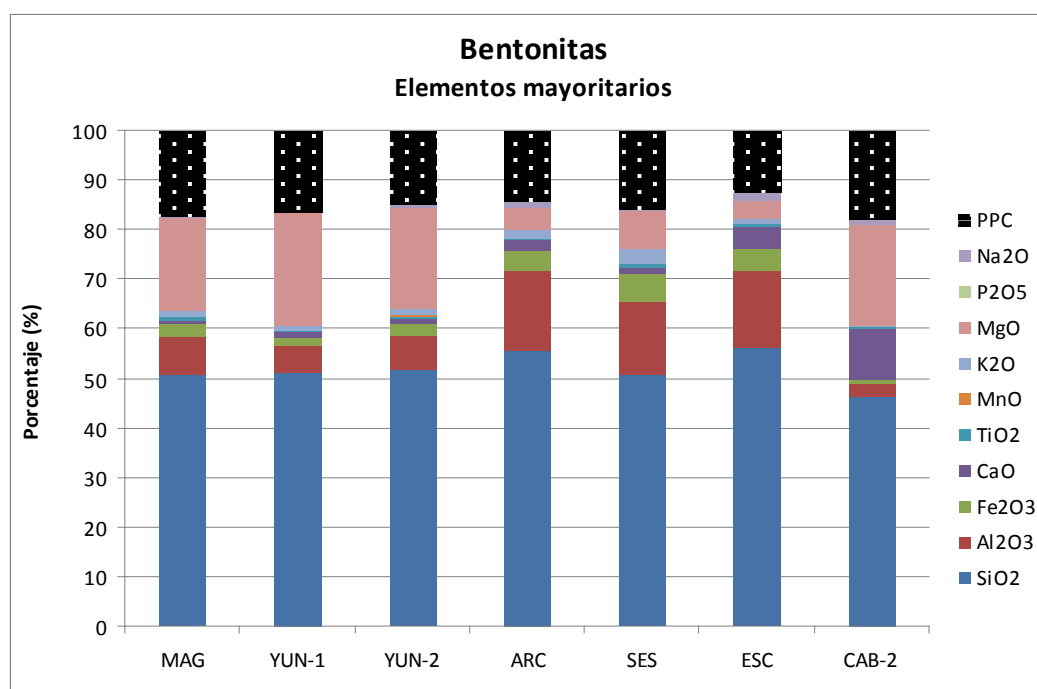


Figura 3. 36. Análisis químico de elementos mayores en las bentonitas.

La muestra SES presenta el porcentaje más alto de K_2O , debido al contenido de illita y de feldespato potásico. Con respecto al CaO la muestra CAB-2 es la que presenta mayor porcentaje, justificado por el contenido en calcita, tal y como se ha descrito en la mineralogía.

La figura 3.37 muestra los gráficos de correlación del contenido de Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO y K_2O frente a Al_2O_3 . En general los valores de correlación en bentonitas trioctaédricas son bastante altos para Fe_2O_3 , TiO_2 y K_2O y positivos, relacionándose con los filosilicatos. En cambio el CaO presenta correlación negativa con Al_2O_3 y un coeficiente de correlación de $R^2=0,8673$, que indica escasa influencia de los filosilicatos. Las bentonitas dioctaédricas presentan correlaciones muy buenas para

Al_2O_3 y TiO_2 pero con pendiente descendente (negativa) muy suave lo que indicaría que no están relacionados completamente con los filosilicatos. Finalmente el CaO y K_2O no presentan correlaciones claras.

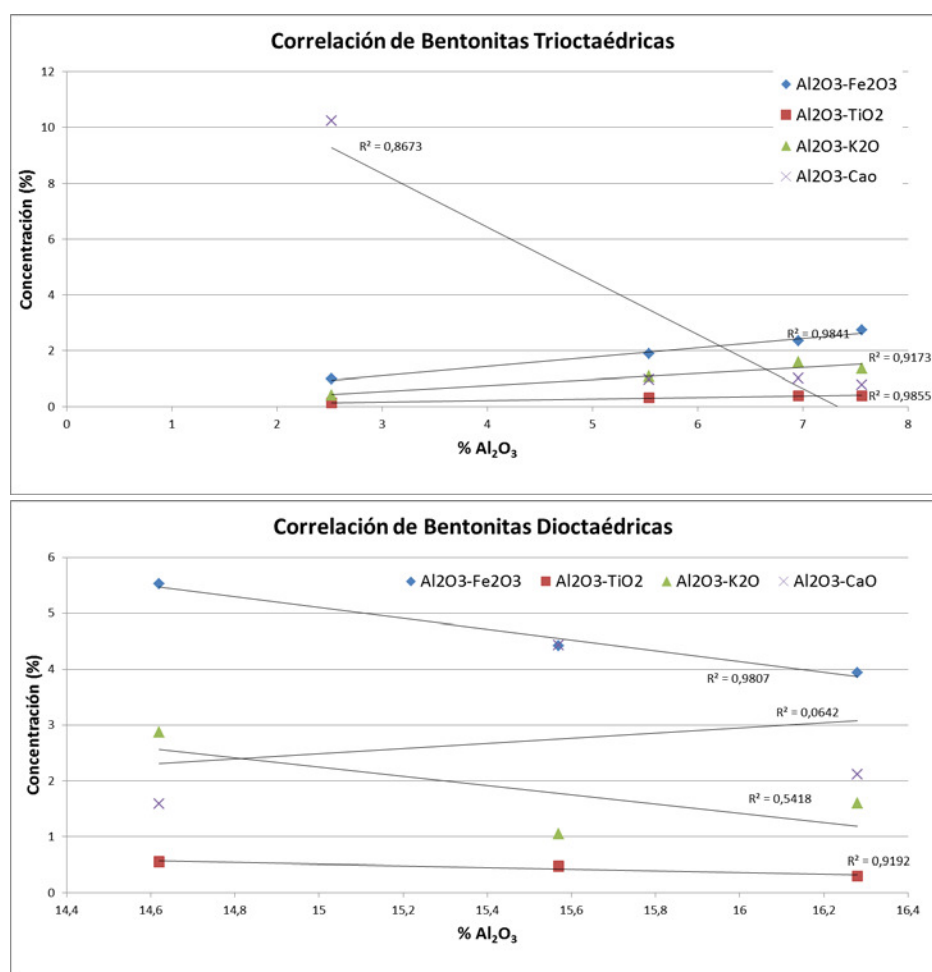


Figura 3. 37. Diagrama de correlación de Al_2O_3 frente a Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO y K_2O para las bentonitas.

La figura 3.38 muestra los gráficos de correlación del contenido de Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO y K_2O frente a MgO . En general los valores de correlación en bentonitas trioctaédricas son bastante bajos para los cuatro, con una ligera pendiente negativa, resultado del antagonismo entre el MgO y los elementos ligados al Al_2O_3 . En el caso de las bentonitas dioctaédricas, hay correlaciones bastante altas de MgO y de K_2O con pendiente positiva ($R^2=0,998$) y correlación moderada negativa con CaO .

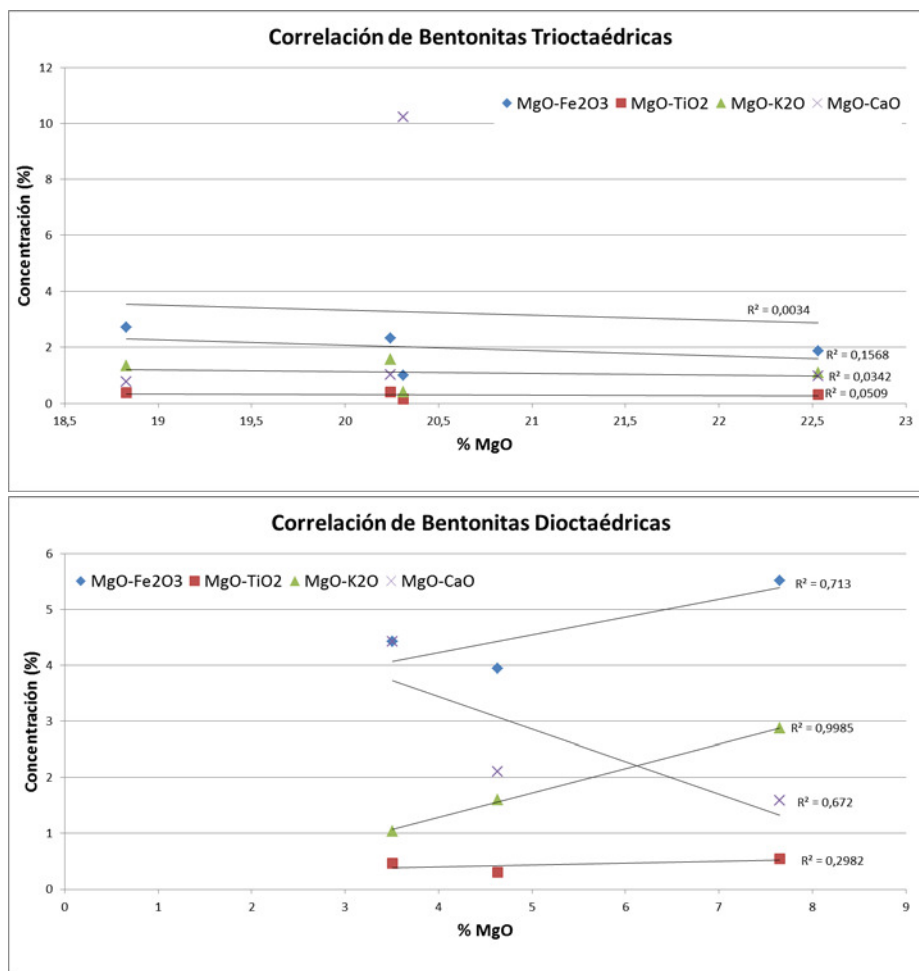


Figura 3. 38. Diagrama de correlación de MgO frente a Fe₂O₃, TiO₂, CaO y K₂O para las bentonitas.

III.1.1.3.2.2. Elementos traza

La tabla 3.14 muestra el contenido en elementos traza de las bentonitas estudiadas. Los elementos As, Ba, Sb, Pb y U son considerados elementos traza tóxicos mientras que el resto se consideran como elementos potencialmente tóxicos (en ocasiones también esenciales).

Tabla 3. 14. Análisis de elementos traza ($\mu\text{g/g}$) de las bentonitas. En rojo se indican los valores máximos obtenidos para cada elemento.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ba	Sb	Pb	U
MAG	34,40	14,80	4,80	1,01	10,10	50,80	16,50	1,00	106,90	2,37	7,80	6,80
YUN-1	32,30	10,50	7,20	1,01	6,10	31,90	12,50	1,00	94,00	2,37	11,40	2,40
YUN-2	43,00	17,00	6,00	<LD	8,00	46,00	20,00	<LD	148,00	<LD	16,00	2,30
ARC	21,60	4,10	4,10	11,40	12,40	63,00	8,30	1,00	93,90	2,37	27,60	1,30
SES	68,40	22,90	9,30	5,80	11,40	80,90	8,20	1,00	230,00	2,37	15,00	5,40
ESC	90,70	6,80	10,50	5,40	9,10	49,50	28,10	1,00	165,60	2,37	17,10	1,80
CAB-2	24,00	8,20	4,40	1,01	8,30	18,30	6,30	1,00	141,80	2,37	5,60	1,40

- Muestra MAG

El elemento traza tóxico que aparece en mayor proporción es el Ba (106,90 µg/g). El As presenta un contenido de 16,50 µg/g, y en el resto de elementos traza es inferior a 10 µg/g. Con respecto a los elementos traza potencialmente tóxicos, el Zn se encuentra en una concentración de 50,80 µg/g y el V en 34,40 µg/g, mientras que el resto de elementos aparecen por debajo de 15 µg/g.

- Muestra YUN-1

En la muestra YUN-1 el Ba presenta una concentración de 94 µg/g. El As tiene un contenido de 12,50 µg/g y el resto de elementos traza tóxicos es inferior a 15 µg/g. Con respecto a los elementos traza potencialmente tóxicos, hay contenidos similares de Zn (31,90 µg/g) y de V (32,30 µg/g), manteniéndose el resto de elementos traza por debajo de 15 µg/g.

- Muestra YUN-2

Aun siendo muestras similares, YUN-1 y YUN-2 presentan diferencias geoquímicas apreciables. El Ba tiene una concentración de 148 µg/g, el As presenta 20 µg/g y el Pb 16 µg/g. En cuanto a los elementos potencialmente tóxicos, destacan el Zn y el V (46 µg/g y 43 µg/g, respectivamente) y el Cr (17 µg/g).

- Muestra ARC

Entre los elementos traza tóxicos analizados, el Ba es el elemento que aparece en mayor concentración con 93,90 µg/g. El Pb presenta una concentración de 27,60 µg/g y el As de 8,30 µg/g. El resto (Sb, U) aparece en concentraciones inferior a 10 µg/g. Respecto a los elementos potencialmente tóxicos, el Zn presenta una concentración de 63 µg/g mientras que el V lo hace con 21,6 µg/g, presentando el resto concentraciones inferiores a 15 µg/g.

- Muestra SES

Dentro de los elementos traza tóxicos destaca el contenido de Ba con 230 µg/g. El resto no supera 15 µg/g. De los elementos traza potencialmente tóxicos destaca el Zn con 80,90 µg/g y el V con 68,40 µg/g, manteniéndose el resto en contenidos inferiores a 15 µg/g.

- Muestra ESC

El elemento traza tóxico con un mayor contenido es el Ba con 165,60 µg/g. El contenido de As en la muestra es de 28,10 µg/g y el de Pb 17,1 µg/g. El resto de elementos nocivos aparecen en concentraciones inferiores a 5 µg/g. Respecto a los elementos traza potencialmente tóxicos, el V presenta una concentración de 90,70 µg/g y el Zn 49,50 µg/g, mientras que el resto muestra concentraciones inferiores a 12 µg/g.

- Muestra CAB-2

La muestra CAB-2 presenta al Ba como elemento traza tóxico en mayor concentración con 141 $\mu\text{g/g}$. El resto de elementos traza aparecen en concentraciones inferiores a 10 $\mu\text{g/g}$, destacando el As con 6,30 $\mu\text{g/g}$. Los elementos traza potencialmente tóxicos, presentan contenidos muy bajos, destacando V y Zn con 24 $\mu\text{g/g}$ y 18,30 $\mu\text{g/g}$, respectivamente.

Los resultados obtenidos para los elementos traza analizados de las bentonitas se recogen gráficamente en la figura 3.39 y 3.40. Se observa que las muestras con mayores concentraciones son ESC y SES, destacando los contenidos en Ba, V y Zn. Es especialmente reseñable el contenido en As de ESC (>20 $\mu\text{g/g}$), mientras que la muestra con menor contenido en As es CAB-2, que en general es la que tiene menores concentraciones en elementos traza. Se observan diferencias geoquímicas entre las muestras constituidas por bentonitas dioctaédricas y trioctaédricas. Así la mayor acumulación de los elementos traza analizados se observa en las muestras ESC y ARC (V, Co, Ni, Cu, As y Pb), la excepción son Cr, Zn y Ba (SES) y U (MAG).

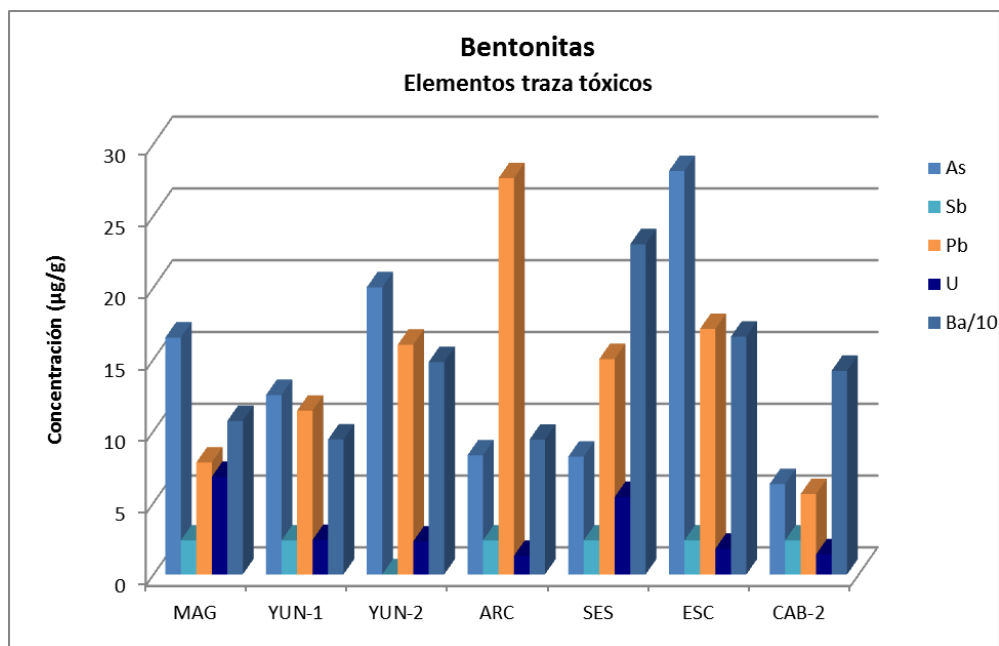


Figura 3. 39. Concentración de elementos traza en las bentonitas (I) (en $\mu\text{g/g}$, excepto Ba en $\mu\text{g/g}\cdot 10^{-1}$).

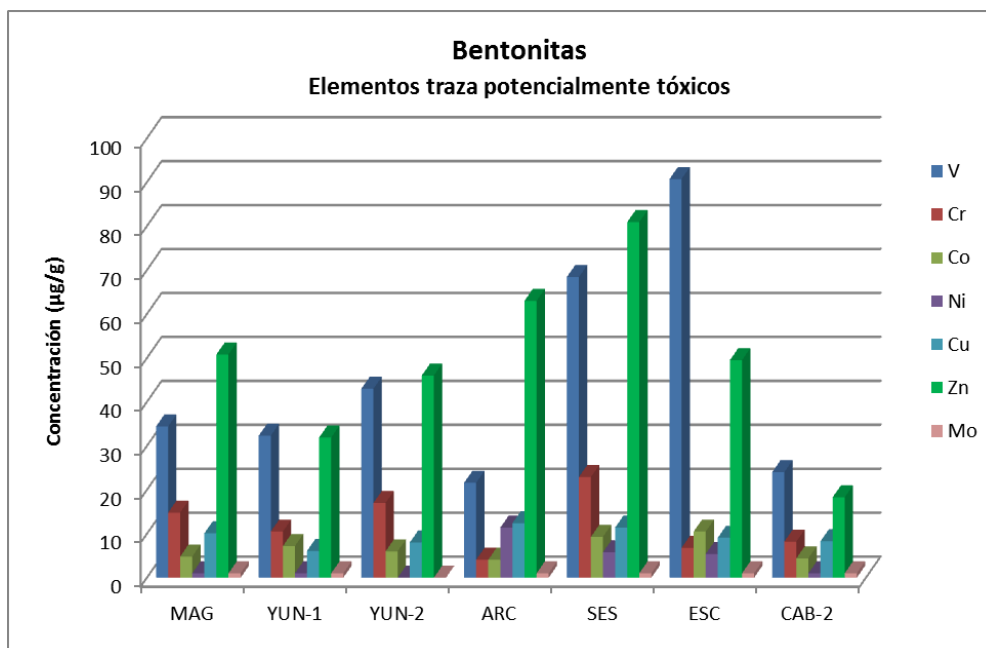


Figura 3. 40. Concentración de elementos traza en las bentonitas (II) (en µg/g).

La figura 3.41 y 3.42 representan los diagramas de correlación de algunos elementos traza con las concentraciones de Al_2O_3 y CaO . Se observan pendientes positivas de los elementos traza seleccionados y Al_2O_3 para las bentonitas trioctaédricas, lo que indica que hay correlación positiva entre los elementos traza y los filosilicatos. Esta influencia es más destacada en V, As, Cr y Zn. Por su parte se observan pendientes negativas de los elementos traza y CaO , lo que indica correlación negativa entre los elementos traza y los carbonatos; es decir, el aumento del contenido en carbonatos disminuye el contenido de estos elementos traza, siendo más acusado en As, Zn y V.

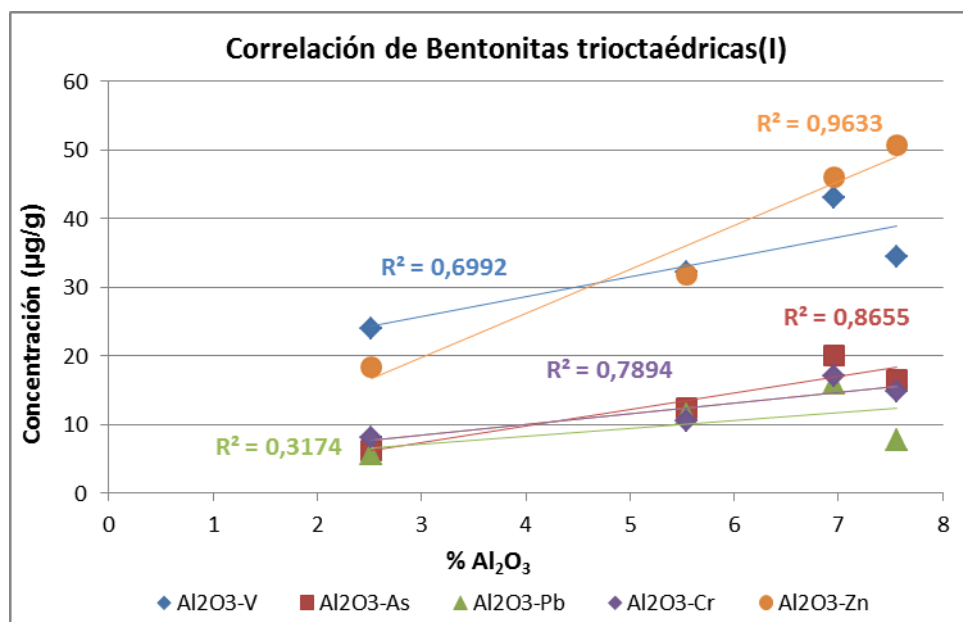


Figura 3. 41. Correlación de algunos elementos traza con Al_2O_3 en las bentonitas trioctaédricas.

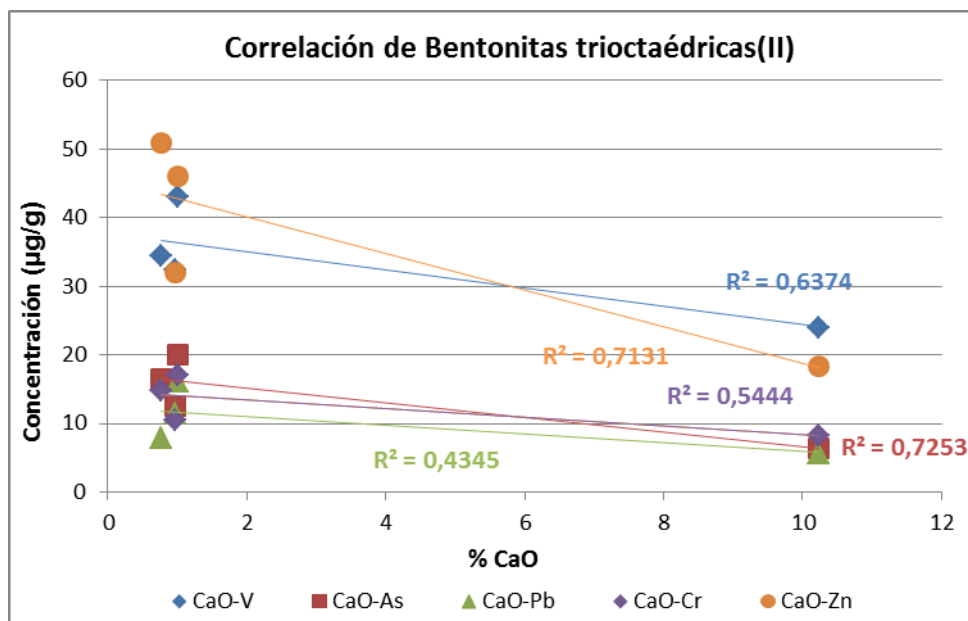


Figura 3. 42. Correlación de algunos elementos traza con CaO en las bentonitas trioctaédricas.

Por su parte, las bentonitas dioctaédricas (figuras 3.43 y 3.44) presentan correlaciones negativas moderadas de V, Cr y Zn con Al_2O_3 . Mientras que Pb y Ni presentan correlación positiva y el As no presenta correlación ($R^2 = 0,077$). Las correlaciones halladas para los elementos traza seleccionados y CaO muestran correlaciones negativas para Pb, Cr, Zn y Ni. Los elementos V y especialmente As presentan correlación positiva, indicando dependencia con los carbonatos.

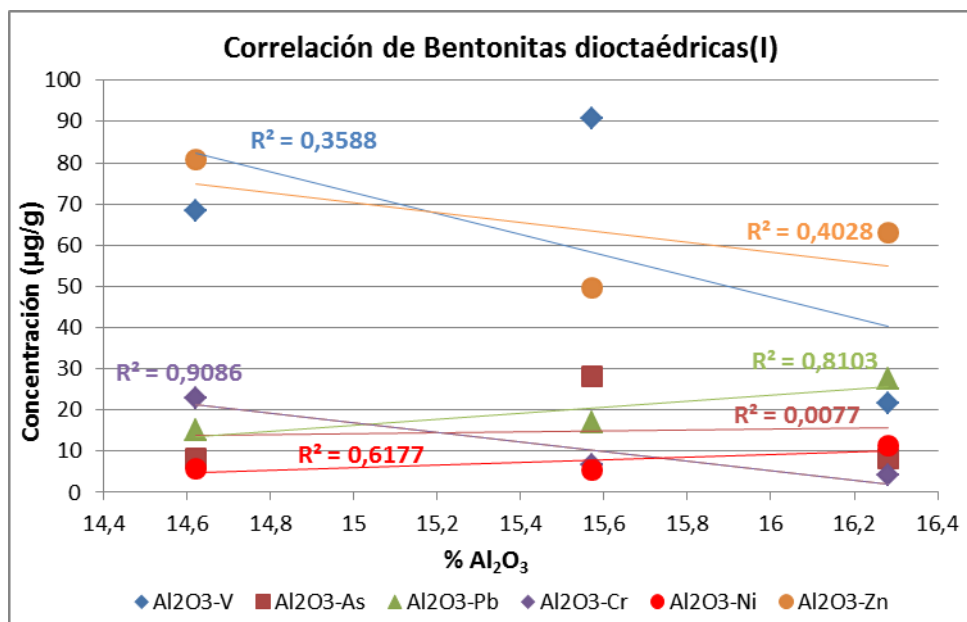


Figura 3. 43. Correlación de algunos elementos traza con Al_2O_3 en las bentonitas dioctaédricas.

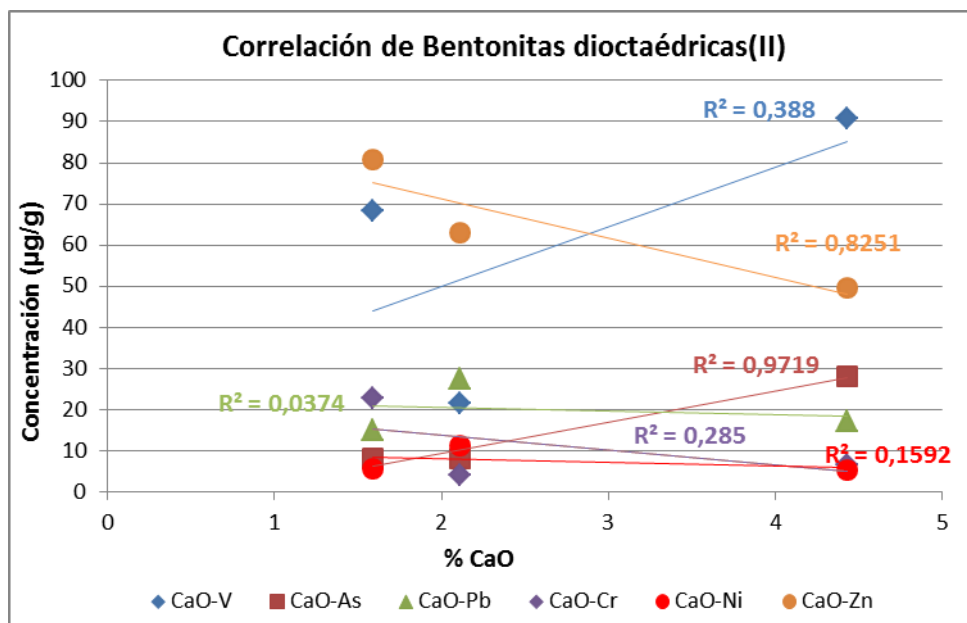


Figura 3. 44. Correlación de algunos elementos traza con CaO en las bentonitas dioctaédricas.

III.1.1.3.3. Granulometría

La figura 3.45 muestra las curvas de distribución granulométrica acumulada de las bentonitas estudiadas. Se puede observar que las menores proporciones de fracción arcilla se observan en las muestras YUN-2 y SES (en torno al 50%) mientras que en el resto los porcentajes pueden oscilar entre 65 y 86%.

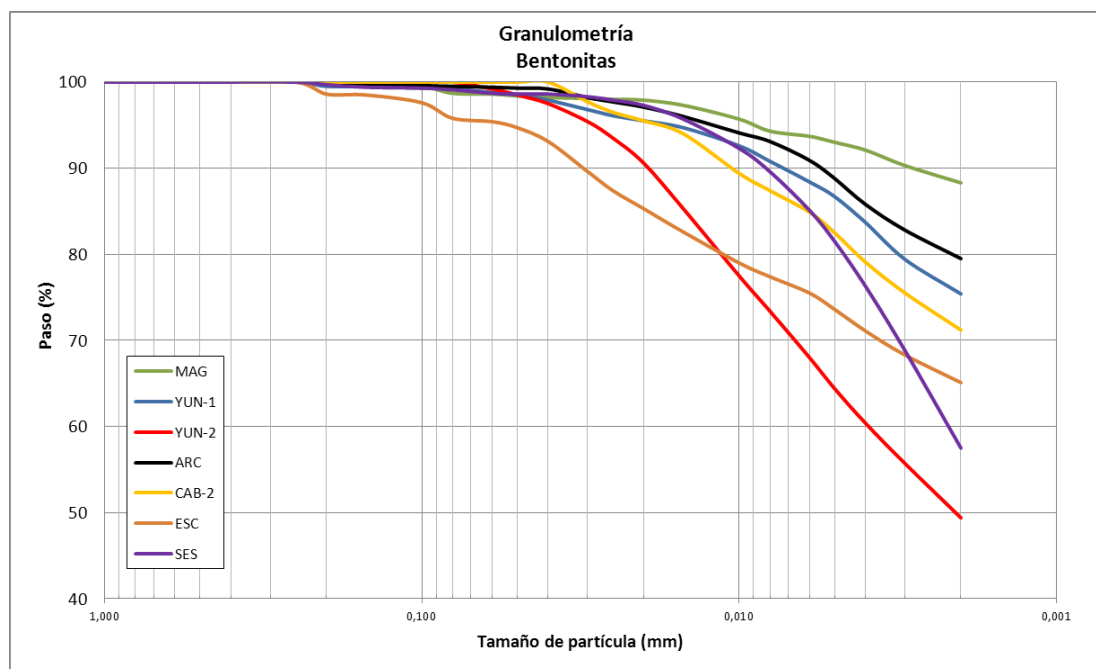


Figura 3. 45. Curvas granulométricas acumuladas de las bentonitas.

La tabla 3.15 presenta la distribución granulométrica de las muestras. Desde el punto de vista de tamaños de grano, todas las muestras, a excepción de YUN-2 son arcillosas (fracción arcilla >50%). La proporción de fracción limo es igual o superior al 20%, sólo la muestra MAG presenta un porcentaje inferior. El contenido en fracción arena es muy bajo, alcanzando el valor máximo en ESC (alrededor del 5%). En el caso de YUN-2 y SES, la distribución se reparte entre limo y arcilla en porcentajes que son bastante similares.

Tabla 3. 15. Distribución granulométrica de las bentonitas (en %).

(%)	MAG	YUN-1	YUN-2	ARC	SES	ESC	CAB-2
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena (>63 μm \leq 2 mm)	1,60	1,20	0,00	0,60	1,00	4,60	0,00
Limo (>2\leq63 μm)	12,10	23,40	50,60	19,90	41,50	30,30	28,80
Arcilla (\leq2 μm)	86,30	75,40	49,40	79,50	57,50	65,10	71,20
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

III.1.1.3.4. Superficie específica (B.E.T.)

La tabla 3.16 recoge los resultados de superficie específica de las muestras de bentonitas estudiadas. La superficie específica de las muestras SES, CAB-2 y MAG son las más altas encontradas (200 m²/g, 164 m²/g y 161 m²/g) de todas las bentonitas estudiadas. Las muestras YUN-1 y YUN-2 presentan valores similares del orden de 145 m²/g. Estas bentonitas son magnéticas (trioctaédricas) a excepción de SES que es di-trioctaédrica. Las arcillas ARC y ESC que son bentonitas aluminicas (dioctaédricas) presentan valores inferiores a 75 m²/g. Estos valores, a excepción de los encontrados en SES (presencia de minerales fibrosos), se encuentran dentro de los valores promedio para las esmectitas (50-150 m²/g) (Carretero y Pozo, 2007).

Tabla 3. 16. Resultados de superficie específica para las bentonitas.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)
MAG	161
YUN-1	145
YUN-2	145
ARC	67
SES	200
ESC	72
CAB-2	164

III.1.1.3.5. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La figura 3.46 muestra el espectro de infrarrojos de la bentonita magnética YUN-2 (posteriormente seleccionada para ensayos con aguas de balnearios). El estudio del espectro muestra una banda ancha en el rango de los 3000-4000 cm⁻¹ con máxima absorción a 3443 cm⁻¹

presentando un pequeño hombro a una frecuencia algo mayor que corresponde a la banda de OH-stretching del agua adsorbida e interlaminar, respectivamente. La presencia de una banda de absorción a 3676 cm^{-1} es característica de los minerales trioctaédricos y corresponde a la banda de stretching-OH-Mg-Mg. A frecuencias más bajas una intensa banda de absorción sobre 1010 cm^{-1} es típica de los silicatos (banda de stretching Si-O), mientras que la banda próxima a 670 cm^{-1} confirma la presencia de minerales trioctaédricos al corresponder a la banda de bending-Si-O-Mg. Estas características coinciden con la de una arcilla formada por minerales de la arcilla ricos en magnesio, como la saponita (Madejová, 2003).

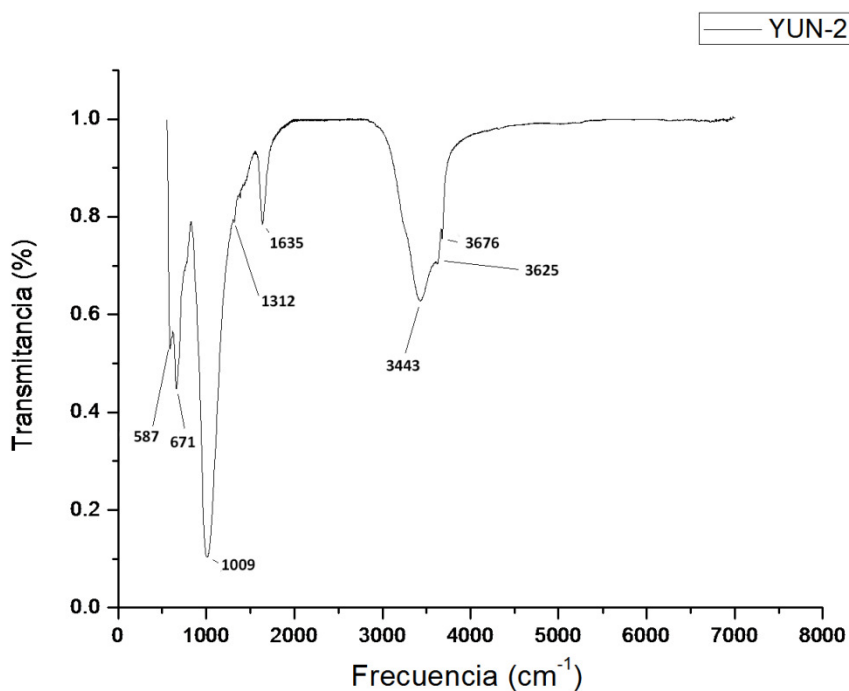


Figura 3. 46. Espectro de infrarrojos para la muestra YUN-2.

III.1.1.3.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

La tabla 3.17 recoge el porcentaje de pérdida de peso en distintos rangos de temperatura para la muestra inicial YUN-2, mediante la técnica de análisis termogravimétrico.

Tabla 3. 17. Porcentajes de pérdida de peso en termogravimetría para CAR-2 inicial

	20-105°C	105-200°C	200-770°C	770-1000°C	TOTAL
Inicial	6,72	1,09	3,82	1,82	13,45

El rango de 20 a 105°C muestra una pérdida en peso del 6,72% correspondiente a agua superficial de la muestra. Por debajo de 300°C se produce la pérdida de agua ceolítica de la esmectita y entre 400 y 800°C se produce la pérdida de agua cristalina (deshidroxilación) de la esmectita, englobado en la pérdida del 5,70%. La pérdida total a 1000°C es de 13,45%.

III.1.1.4. Arcillas fibrosas (MAD, VIC, CAB-1)

III.1.1.4.1. Mineralogía

La tabla 3.18 muestra la mineralogía total y de la fracción arcillosa de las arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita) estudiadas. La tabla de la fracción arcilla está recalculada al porcentaje de los filosilicatos e incluye los valores $d(060)$ y la relación $Al/(Mg+Fe)$ de la illita.

Tabla 3. 18. Mineralogía total de las arcillas fibrosas (arriba) y de la fracción arcilla recalculada al porcentaje de filosilicatos (abajo).

	Filosilicatos	Cuarzo	Calcita	Dolomita	Plagioclasas	Feldespatos K	Otros
MAD	81	10	2		7		Hematites (Id)
VIC	99	1					
CAB-1	98	2					

	Filosilicatos	Esmectita	Sepiolita	Illita	Caolinita	Palygorskita	$d(060)$ (Å)	$Al/(Mg+Fe)$
MAD	81	1		11	1	68	1,495	0,457
VIC	99		99				-	-
CAB-1	98		98				-	-

- Muestra MAD

Presenta un contenido en filosilicatos del 81%. Como minerales subordinados incluye cuarzo (10%), plagioclasa (7%) y calcita (2%) También hay indicios de hematites. La fracción arcilla está compuesta por palygorskita (84%), illita (14%), caolinita (1%) y esmectita (1%). El FWHM de la illita es de 0,359° con un tamaño de cristalito de 25 nm. El valor del espaciado $d(060)$ en el diagrama de polvo total es de 1,495 Å, indicando filosilicatos dioctaédricos.

- Muestra VIC

El contenido en filosilicatos es muy elevado alcanzando un 99%. Como mineral en indicios presenta cuarzo (1%). Por lo que respecta a la fracción arcilla, está únicamente constituida por sepiolita. El examen con el microscopio electrónico de barrido muestra los típicos agregados fibrosos de sepiolita (lámina 4A y B).

- Muestra CAB-1

Presenta un contenido en filosilicatos de un 98%. Como mineral subordinado aparece el cuarzo (2%). La fracción arcillosa está constituida en su totalidad por sepiolita, con indicios de illita y esmectita. En el microscopio electrónico de barrido se observa el típico hábito fibroso de la sepiolita (lámina 4B), donde las fibras forman con frecuencia madejas (lámina 4C y 4D) dejando una elevada porosidad entre agregados.

La figura 3.47 muestra gráficamente los resultados obtenidos en el estudio mineralógico de las arcillas fibrosas analizadas. Puede verse como el contenido en sepiolita de VIC y CAB-1 es prácticamente el total de la muestra, mientras que en MAD el contenido mayoritario es de palygorskita con cuarzo, calcita y plagioclasa como minerales subordinados.

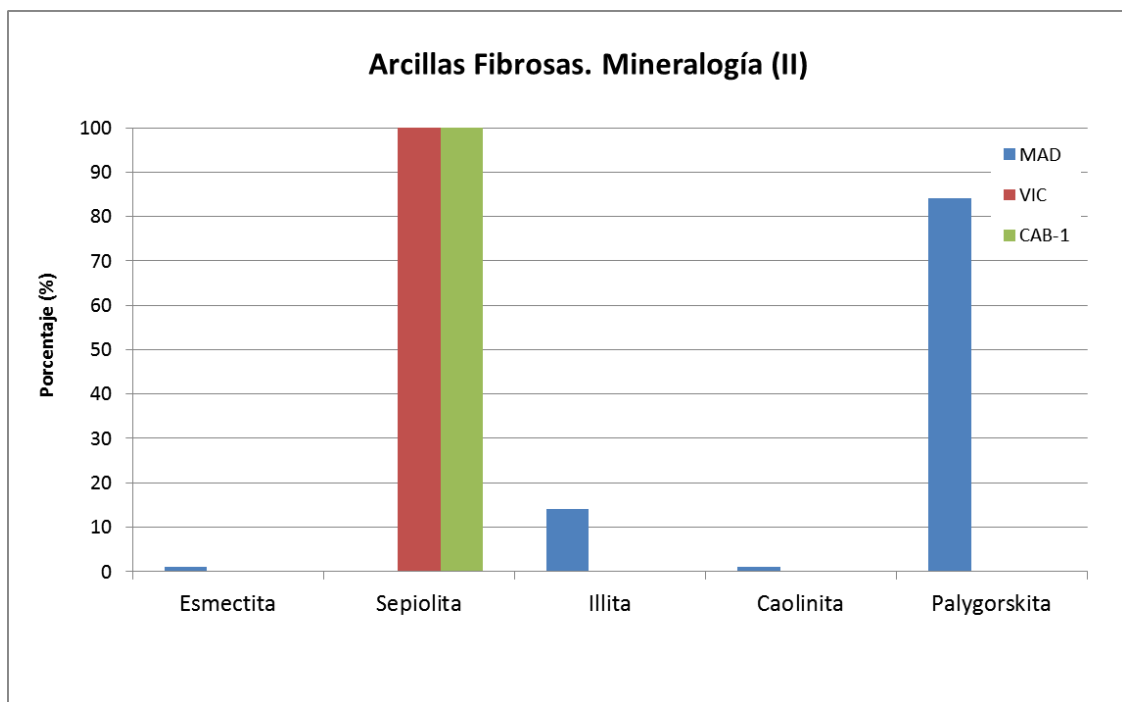
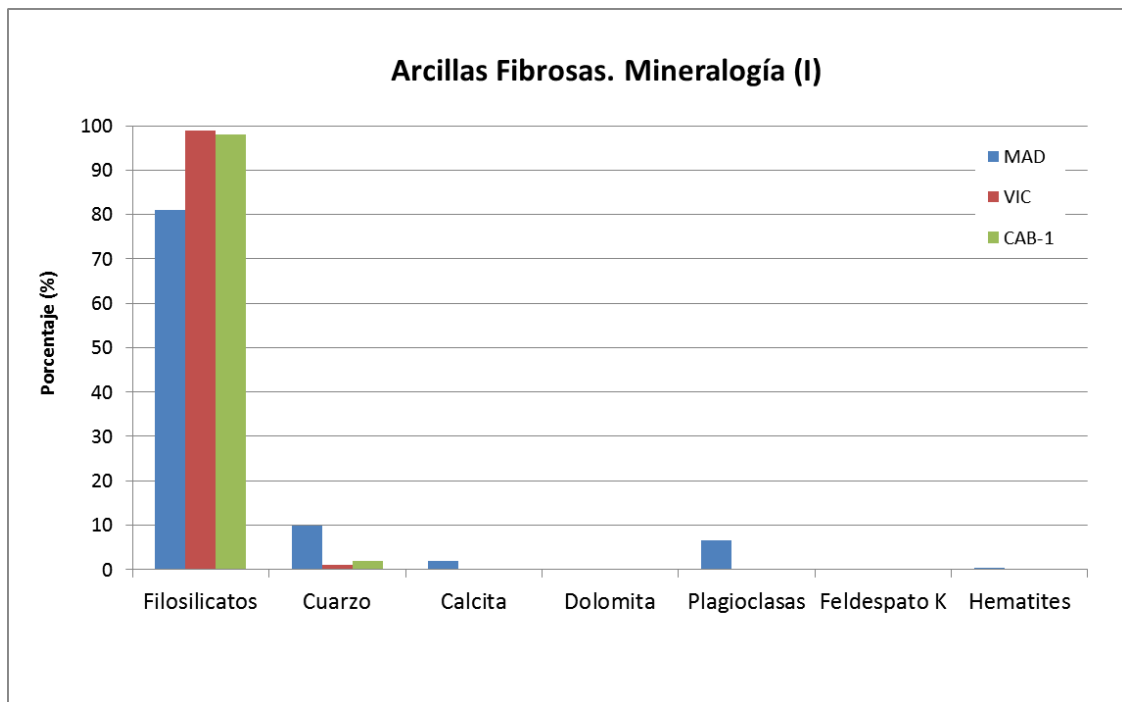


Figura 3. 47. Mineralogía total y de la fracción arcilla de las arcillas fibrosas.

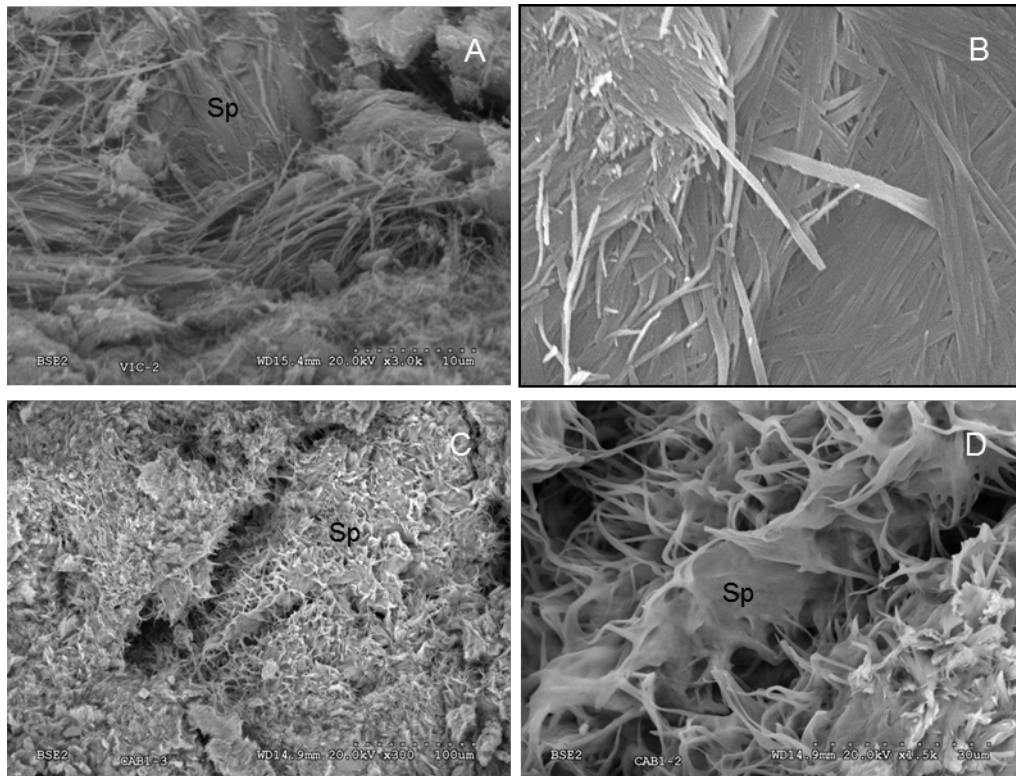


Lámina 4. Microscopía electrónica de barrido de las arcillas fibrosas. A. Agregados fibrosos compactos de sepiolita (Sp) en la muestra VIC. B. Detalle de los agregados fibrosos de sepiolita. C. Madejas fibrosas de sepiolita (Sp) con desarrollo de porosidad importante entre agregados en la muestra CAB-1. D. Detalle de los agregados de sepiolita (CAB-1).

F. Filosilicatos. Q. Cuarzo. Fd. Feldespatos. Ca. Calcita.

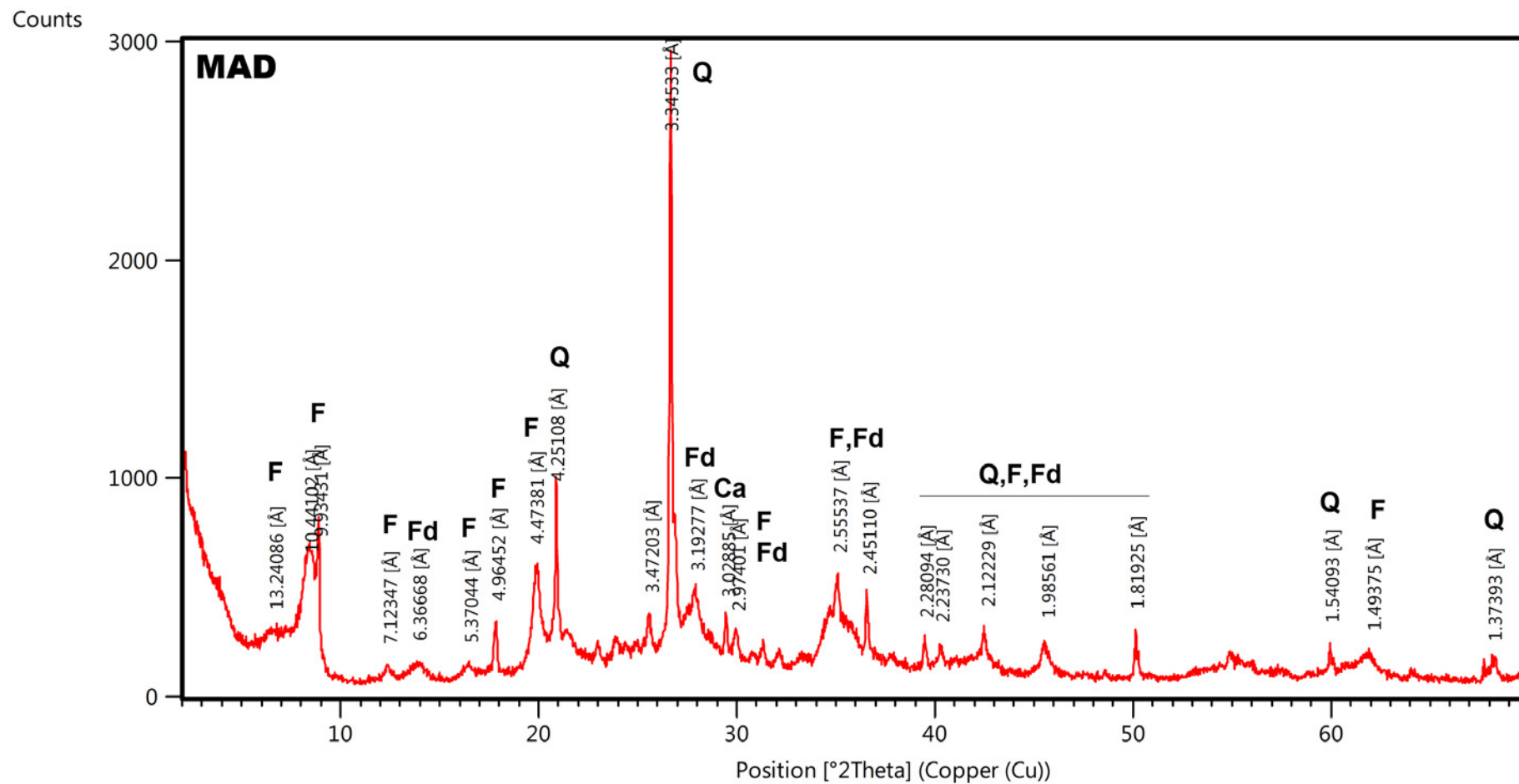


Figura 3. 48. Diagrama de polvo total de la muestra MAD.

F. Filosilicatos. Q. Cuarzo

Counts

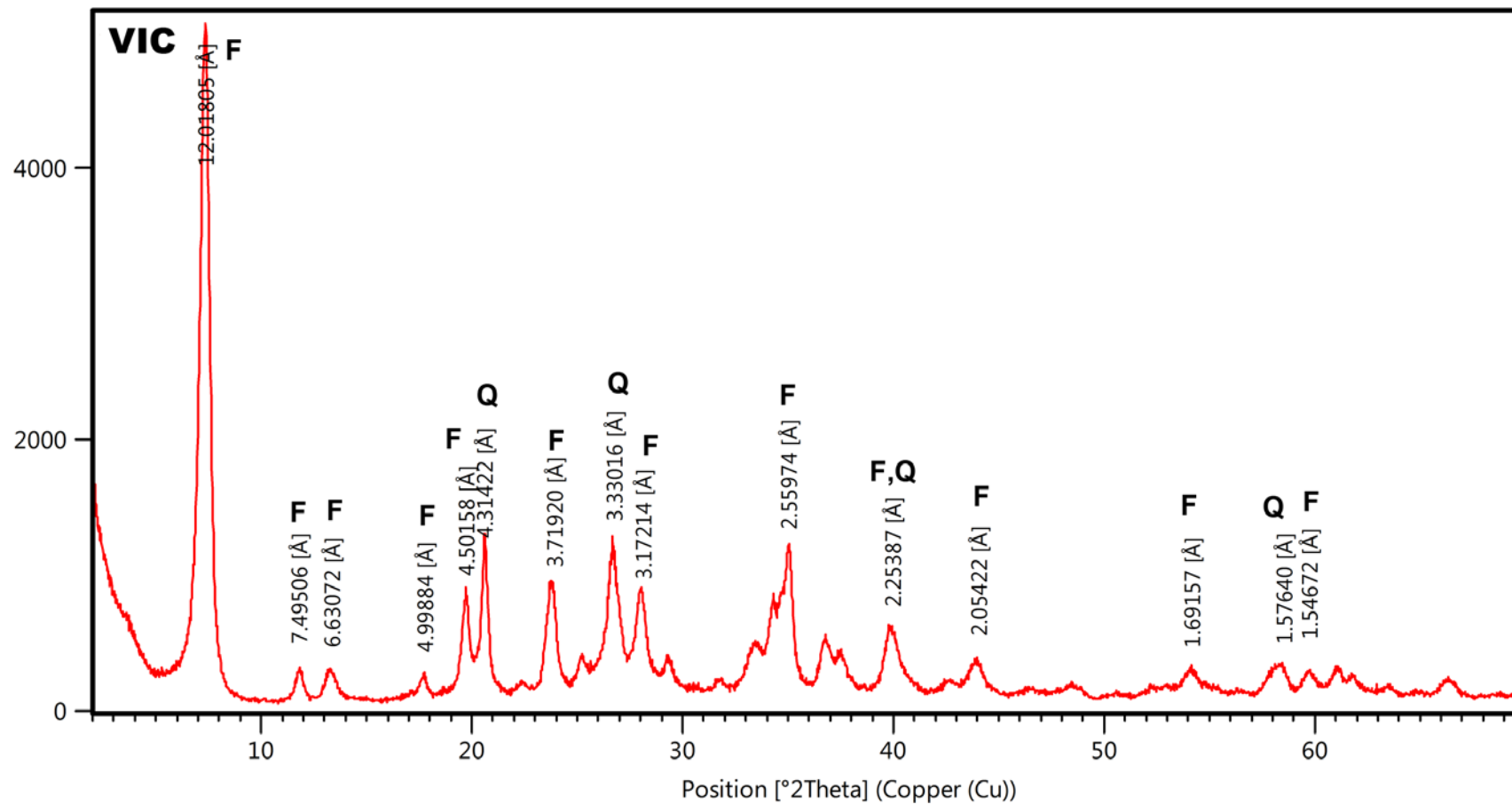


Figura 3. 49. Diagrama de polvo total de la muestra VIC.

Em. Esmeclita. Ill. Illita. K. Caolinita. Pk. Palygorskita. Sp. Sepiolita.

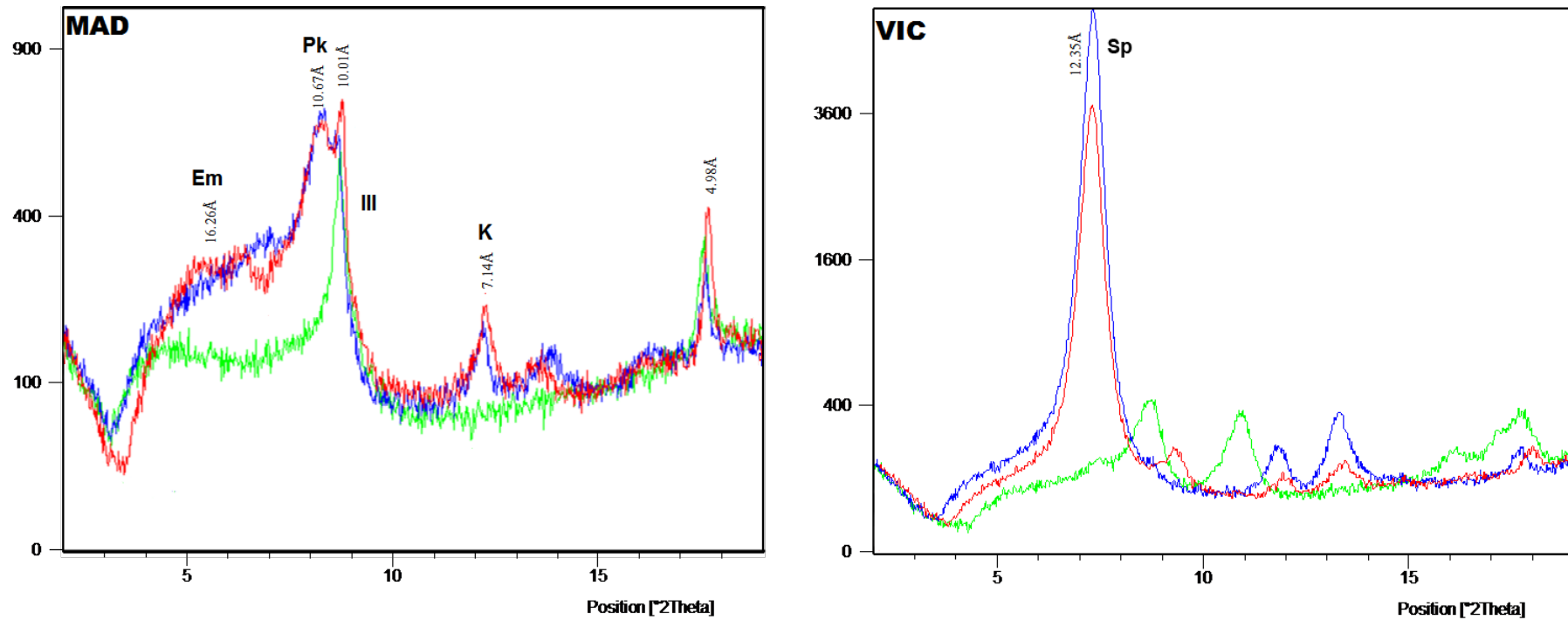


Figura 3. 50. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).

F. Filosilicatos. Q. Cuarzo

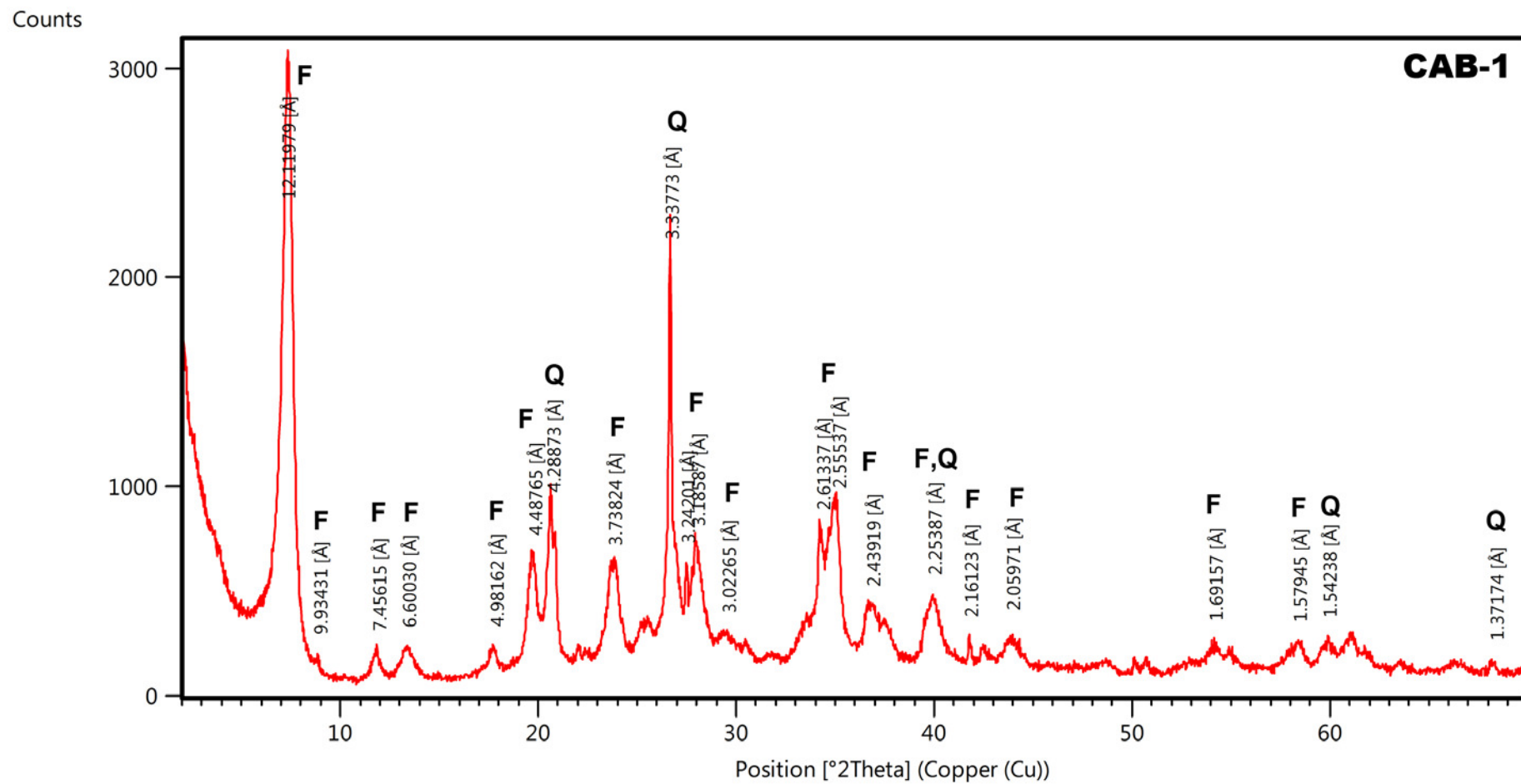


Figura 3. 51. Diagrama de polvo total de la muestra CAB-1.

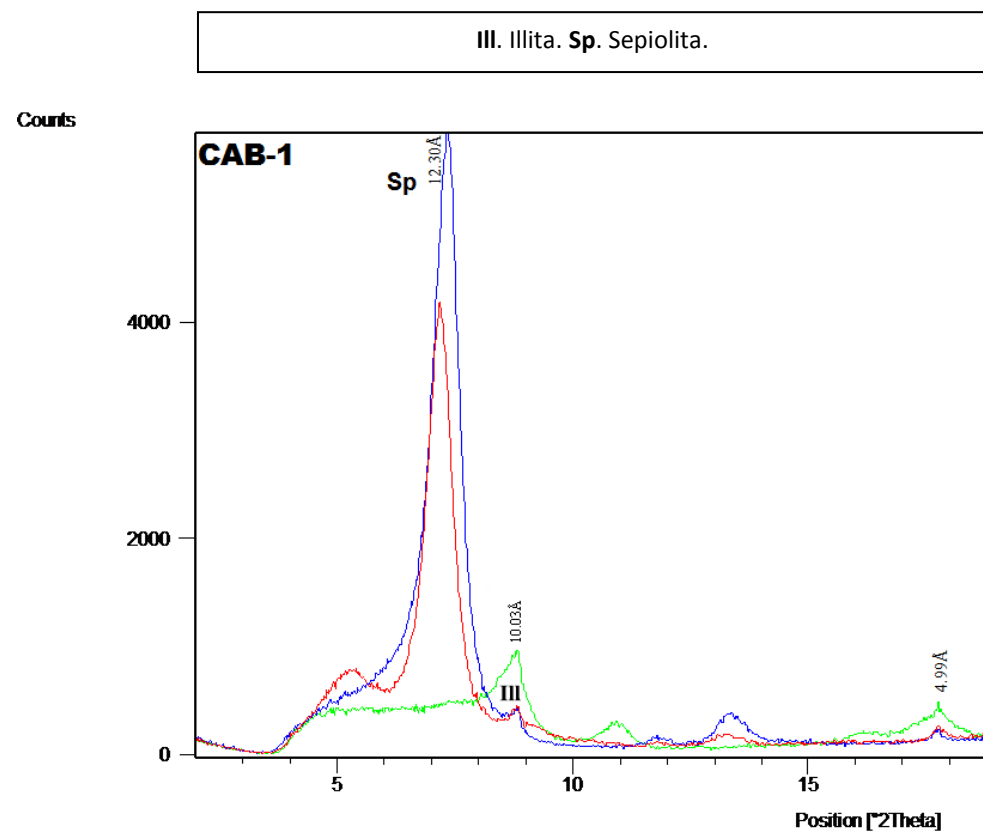


Figura 3. 52. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).

III.1.1.4.2. Composición química

III.1.1.4.2.1. Elementos Mayores

La tabla 3.19 muestra los resultados obtenidos en el análisis químico de elementos mayores en las muestras de arcillas fibrosas.

Tabla 3. 19. Elementos mayores en las arcillas fibrosas (en porcentaje w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
MAD	53,22	16,82	7,19	1,54	0,62	0,08	2,42	4,81	<0,05	0,31	12,96
VIC	56,82	0,83	0,31	0,33	0,05	<0,02	0,20	23,74	<0,05	<0,06	17,73
CAB-1	58,13	3,12	0,96	0,73	0,19	<0,02	0,76	21,56	<0,05	0,33	14,20

- Muestra MAD

El análisis de elementos mayores indica que el componente más abundante es el SiO₂ con un 53,22%, le sigue en abundancia el Al₂O₃ con un 16,82%, y más subordinadamente Fe₂O₃ (7,19%) y MgO (4,81%). Esta composición es coherente con el predominio en palygorskita y la presencia de illita y plagioclasa.

- Muestra VIC

El contenido de SiO₂ es del 56,82% que junto al porcentaje de MgO (23,66%) justifica el predominio de sepiolita en la muestra.

- Muestra CAB-1

Predomina el contenido de SiO₂ que es del 58,3%, mientras que el MgO alcanza el 21,56%, resultado de la composición sepiolítica de la muestra.

La figura 3.53 muestra gráficamente los resultados del análisis químico de elementos mayores para las arcillas fibrosas. Destaca los elevados contenidos en SiO₂ y MgO de las sepiolitas, coherente con su composición. La muestra MAD presenta un contenido en Al₂O₃ del 16,82%, el mayor encontrado en las arcillas fibrosas debido a la presencia de palygorskita e illita.

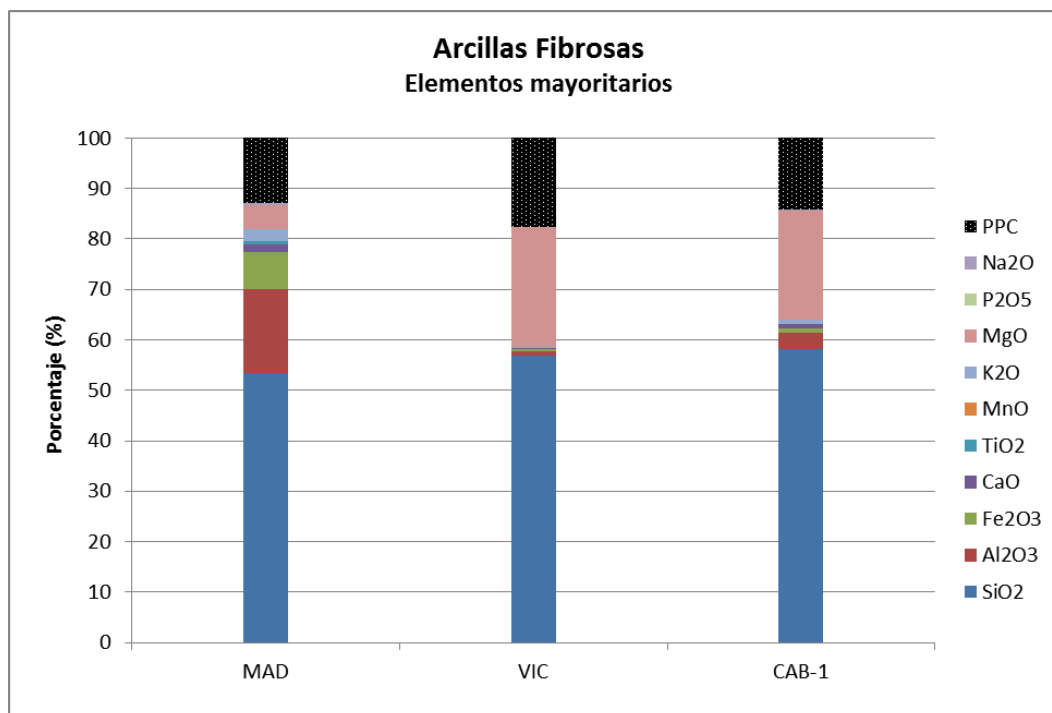


Figura 3. 53. Análisis químico de elementos mayores en las arcillas fibrosas.

III.1.1.4.2.1. Elementos traza

La tabla 3.20 muestra el contenido en elementos traza tóxicos y potencialmente tóxicos de las arcillas fibrosas estudiadas.

Tabla 3. 20. Análisis de elementos traza ($\mu\text{g/g}$) en las arcillas fibrosas. En rojo se indican los valores máximos obtenidos para cada elemento.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ba	Sb	Pb	U
VIC	20,60	1,50	2,41	1,01	1,35	4,60	2,68	1,00	12,30	2,37	1,12	1,20
CAB-1	28,90	7,20	4,50	1,01	4,30	17,80	3,20	1,00	65,60	2,37	2,60	1,20
MAD	100,80	83,20	15,50	36,00	27,80	58,80	10,90	1,00	535,30	2,37	23,80	1,30

- Muestra VIC

Presenta como elemento traza tóxico en mayor concentración al Ba con solo 12,30 $\mu\text{g/g}$. El resto de elementos traza se presentan con contenidos inferiores a 10 $\mu\text{g/g}$. Con respecto a los elementos traza potencialmente tóxicos, destaca la concentración de V, que es de 20,60 $\mu\text{g/g}$. El resto de elementos se presenta en contenidos inferiores a 5 $\mu\text{g/g}$.

- Muestra CAB-1

El Ba es el elemento traza tóxico con mayor concentración (65,60 $\mu\text{g/g}$). El contenido en As es de 3,20 $\mu\text{g/g}$ y el resto de elementos se sitúan en valores inferiores a 3 $\mu\text{g/g}$. Por lo que respecta a los elementos traza potencialmente tóxicos, el V y el Zn tienen concentraciones de 28,90 y 17,80 $\mu\text{g/g}$, respectivamente. El resto muestra valores inferiores a 8 $\mu\text{g/g}$.

- Muestra MAD

Presenta un contenido en Ba de 545,30 $\mu\text{g/g}$, siendo éste elemento el de mayor concentración de todos los elementos traza tóxicos. El As tiene una concentración de 10,90 $\mu\text{g/g}$ y el Pb presenta un contenido de 23,80 $\mu\text{g/g}$. El resto de elementos traza presenta valores inferiores a 2 $\mu\text{g/g}$. Los elementos traza potencialmente tóxicos son principalmente V con una concentración de 100,80 $\mu\text{g/g}$, Cr con 83,20 $\mu\text{g/g}$ y Zn 58,80 $\mu\text{g/g}$. El resto tiene concentraciones inferiores a 30 $\mu\text{g/g}$.

Los resultados obtenidos de los elementos traza analizados en las arcillas fibrosas se muestran gráficamente en las figuras 3.54 y 3.55. Se observa que de las arcillas fibrosas estudiadas, MAD es la que presenta mayores concentraciones, tanto en los elementos traza tóxicos como potencialmente tóxicos, mientras que VIC es la que presenta los menores contenidos. La mineralogía observada en estas muestras justifica las diferencias geoquímicas.

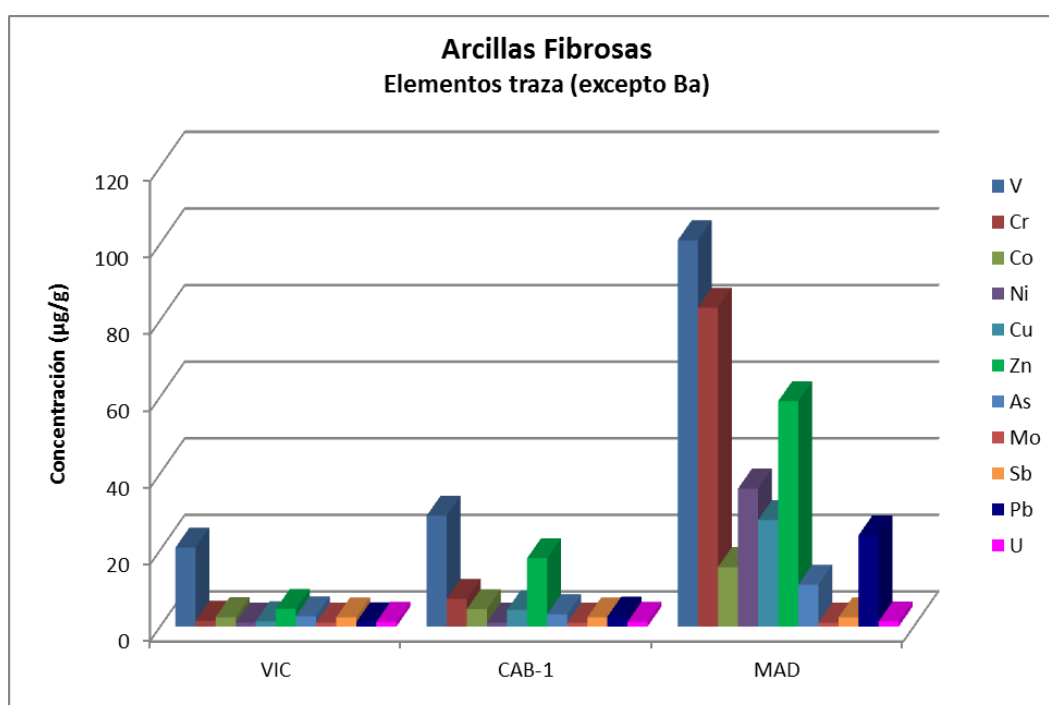


Figura 3. 54. Concentración en elementos traza para las arcillas fibrosas (I).

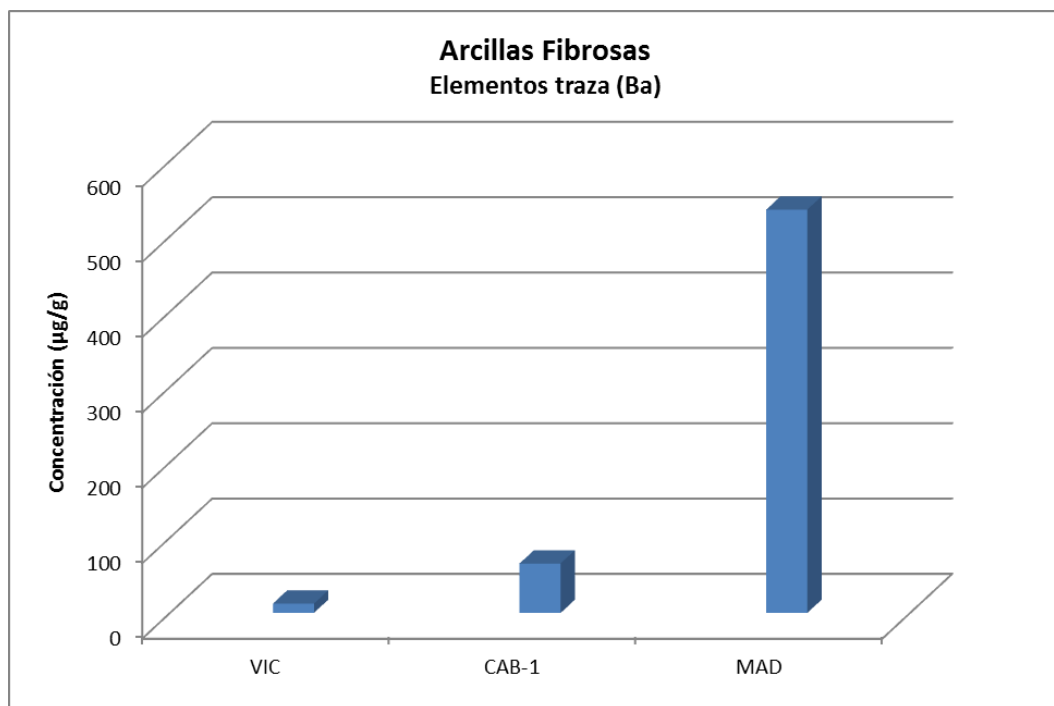


Figura 3. 55. Concentración en elementos traza para las arcillas fibrosas (II).

III.1.1.4.3. Granulometría

La figura 3.56 recoge el diagrama de las curvas de distribución granulométrica acumulada de las arcillas fibrosas estudiadas. Se puede observar que las muestras CAB-1 y MAD presentan curvas acumuladas muy similares con menos proporción de fracción arcilla que VIC.

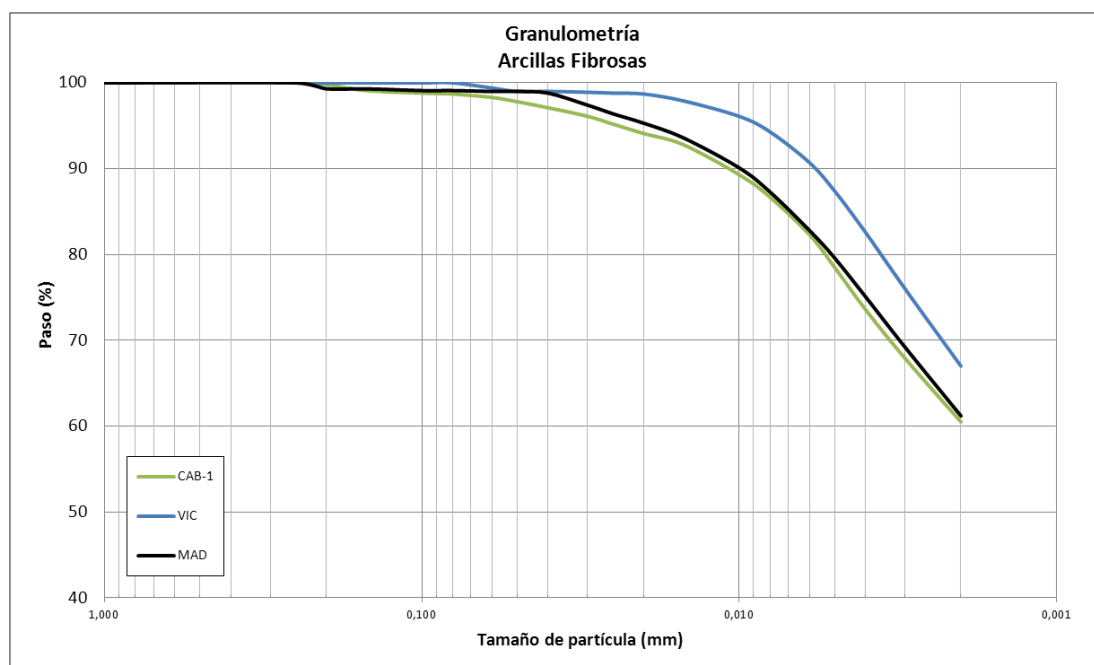


Figura 3. 56. Curvas de distribución granulométrica acumulada de las arcillas fibrosas.

La tabla 3.21 recoge los resultados de distribución granulométrica en las arcillas fibrosas. Se observa que el porcentaje en fracción arcilla de todas las muestras supera el 60%, destacando el

valor de VIC (67%). En cuanto al resto de rangos granulométricos, destacan los limos con porcentajes inferiores al 40% y la escasez de fracción arena (<2%).

Tabla 3. 21. Distribución granulométrica de las arcillas fibrosas (en %).

(%)	CAB-1	VIC	MAD
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00
Arena (>63≤2 mm)	1,50	0,50	0,70
Limo (>2≤63 μm)	38,00	32,50	38,10
Arcilla (≤2 μm)	60,50	67,00	61,20
Total	100,00	100,00	100,00

III.1.1.4.4. Superficie específica (B.E.T.)

La tabla 3.22 recoge los resultados obtenidos para las arcillas fibrosas. Se observa que la superficie específica en VIC y CAB-1 es mayor que en MAD. Este hecho es coherente con la mineralogía ya que VIC y CAB-1 son sepiolitas casi puras mientras que MAD es una palygorskita acompañada de otros constituyentes (realmente arcilla palygorskítica). Los valores de superficie específica promedio para las sepiolitas se encuentran entre 150-300 m²/g mientras que los de la palygorskita se sitúan entre 150-280 m²/g (Carretero y Pozo, 2007) lo que indica que MAD se sitúa un poco por debajo del límite inferior de los valores promedio y las sepiolitas VIC y CAB-1 sobrepasan ligeramente el límite superior.

Tabla 3. 22. Resultado de superficie específica para las arcillas fibrosas.

	$S_{BET} (m^2/g)$
MAD	123
VIC	316
CAB-1	304

III.1.2. Selección de muestras para los ensayos

III.1.2.1. Geodisponibilidad potencial de los elementos traza

Teniendo en cuenta los resultados anteriormente descritos se va a establecer la geodisponibilidad potencial de los elementos traza seleccionados en todas las muestras analizadas. Como ya se comentado en el apartado I (Introducción), para las arcillas empleadas en la elaboración de peloides no existen valores geoquímicos de referencia, no obstante, sí existen valores de referencia para suelos que pueden ser orientativos. Es por ello que en el presente trabajo se han empleado éstos como referencia. En los suelos el paso de los elementos a los seres vivos del reino animal tiene lugar a través de la ingestión de las plantas que se desarrollan en dichos suelos. En peloterapia el contacto del peloide con el ser vivo se realiza por vía tópica, forma de empleo con biodisponibilidad mucho más baja (Carretero y Pozo, 2007).

Si se representan los elementos traza para todas las muestras analizadas, podrá obtenerse una relación de la geodisponibilidad potencial de éstos en las muestras, comparándose con los valores de referencia de suelos, teniendo en cuenta los valores recogidos por Kabata-Pendias y

Pendias (1992), Galán (2003) y de Miguel et al. (2002) (tabla 1.6). Algunos elementos, como Hg, Cd o Se no se han incluido en este apartado ya que en el análisis químico se encontraron por debajo del límite de detección de la técnica empleada.

III.1.2.1.1. Arsénico y antimonio

Analizando la concentración de As (figura 3.57) en las muestras, el mayor contenido se obtiene en ESC, siendo éste de 28,10 $\mu\text{g/g}$. Los valores de concentración máxima aceptables para As se encuentran entre 15 y 50 $\mu\text{g/g}$, por lo que incluso ESC se encuentra dentro del rango aceptable. CAR, POV y MAG también se encuentran dentro de este rango. El resto de muestras presentan concentraciones inferiores a 15 $\mu\text{g/g}$, que es el límite inferior de la concentración máxima aceptable. Por tanto en ningún momento se llega a valores de toxicidad (50 $\mu\text{g/g}$). Ahora bien, si se comparan con la tabla 1.7, que es más exigente, CAR, POV, MAG, YUN y sobre todo ESC se encontrarían por encima de los valores de referencia en la Comunidad de Madrid.

El valor máximo obtenido de Sb es de 3,40 $\mu\text{g/g}$, que comparado con el valor de referencia (0,48 $\mu\text{g/g}$) de la tabla 1.7 se saldría del rango de valores de la Comunidad de Madrid.

III.1.2.1.2. Plomo

La concentración aceptable de Pb en suelos oscila entre 50 y 500 $\mu\text{g/g}$. La mayor concentración medida (figura 3.58) en todas las muestras analizadas se encuentra en la muestra ARC y MAD, con una concentración de 27,60 $\mu\text{g/g}$. Por lo tanto ninguna muestra alcanza los niveles de toxicidad para el Pb (100-1000 $\mu\text{g/g}$). En la tabla 1.7 (límites establecidos en la Comunidad de Madrid), el límite es de 22 $\mu\text{g/g}$, y todas las muestras salvo ARC y MAD estarían por debajo del límite, aunque estas dos últimas tienen una concentración muy cercana.

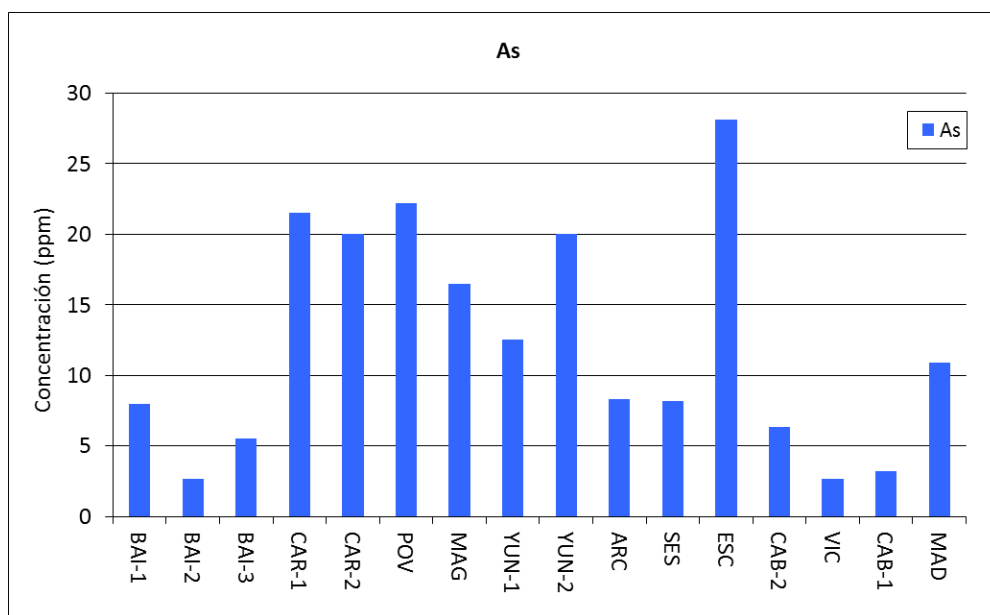


Figura 3. 57. Análisis químico de arsénico en las muestras estudiadas.

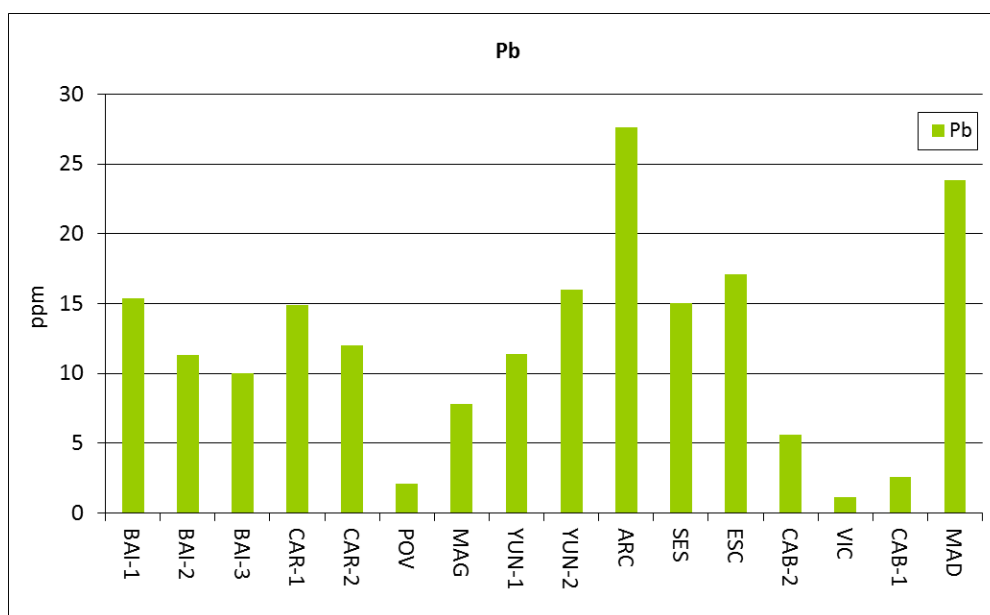


Figura 3. 58. Análisis químico de plomo en las muestras estudiadas.

III.1.2.1.3. Uranio

Con respecto al U (figura 3.59), en general la concentración en todas las muestras es muy baja ($<7 \mu\text{g/g}$) con la excepción de la muestra POV que duplica esta concentración. Como referencia, el contenido en U de la lutita NASC (*North American Shale Composite*) es de $2,66 \mu\text{g/g}$ (Gromet et al. 1984), aun existiendo esta diferencia no se considera un riesgo potencial para la salud.

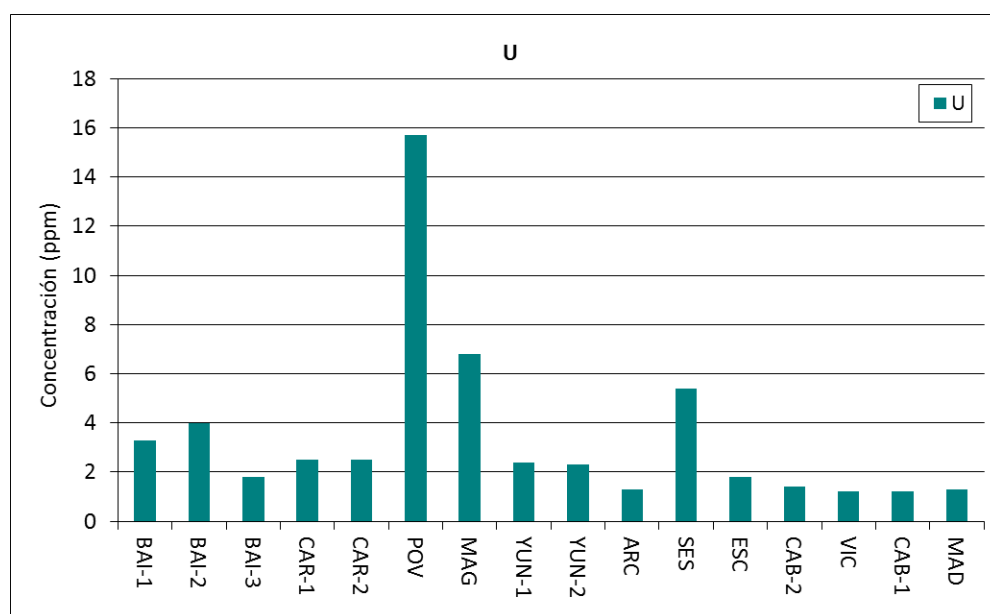


Figura 3. 59. Análisis químico de uranio en las muestras estudiadas.

III.1.2.1.4. Bario

El Ba es el elemento traza tóxico que presenta las concentraciones más altas de las muestras analizadas (hasta $535,30 \mu\text{g/g}$), en todo caso quedan por debajo del valor de referencia de la lutita NASC que es de $636 \mu\text{g/g}$.

III.1.2.1.5. Cobalto

Dentro de los elementos potencialmente tóxico/esenciales, el contenido de Co (figura 3.60) muestra los valores más altos en CAR, inferiores a 20 µg/g, límite inferior a la concentración máxima aceptable para el Co que se encuentra entre 20 y 50 µg/g, por lo tanto no se llega a los valores de toxicidad en ninguna de las muestras. Comparado con la tabla 1.7, más exigente, se observa que BAI-1, BAI-2, CAR, YUN, SES, ESC y MAD se encuentran por encima del límite en la Comunidad de Madrid, si bien las diferencias entre valores son muy pequeñas.

III.1.2.1.6. Níquel

Respecto al Ni (figura 3.60), la muestra CAR presenta el mayor contenido de todas las muestras analizadas (40,50 µg/g). El rango de concentración máxima aceptable para el Ni se sitúa entre 30 y 112 µg/g, por lo que la muestra CAR se sitúa dentro de ese rango aceptable. El resto de arcillas comunes presentan valores que oscilan entre 30 y 40 µg/g cercanos al límite inferior. Es importante destacar que el resto de muestras, tanto bentonitas como arcillas caoliníferas y arcillas fibrosas presentan concentraciones muy alejadas del límite inferior aceptable. Esto implica que no se llega en ninguna muestra a valores potenciales de toxicidad según la tabla 1.6. Si se compara con la tabla 1.7, todas las arcillas comunes, ARC y MAD presentan valores superiores al límite de este elemento en suelos de la Comunidad de Madrid, si bien es cierto que las diferencias entre ARC y MAD con el valor límite del Ni son muy pequeñas.

III.1.2.1.7. Cinc

En relación con el Zn (figura 3.60), la muestra con mayor concentración es SES con 80,90 µg/g. El rango de concentración aceptable para el Zn se sitúa entre 150 y 450 µg/g, lejos de la concentración máxima y muy lejos de las concentraciones obtenidas para el resto de muestras. Las arcillas comunes presentan valores que oscilan entre 40 y 70 µg/g, y el resto de las arcillas presentan valores muy variables entre 7 y 81 µg/g. Como resulta evidente al examinar los resultados, no se llega a niveles de toxicidad en ninguna muestra, comparado con la tabla 1.6. Si se compara con los valores límite en la Comunidad de Madrid (tabla 1.7), todas las arcillas comunes sobrepasan el límite, además de ARC, SES y MAD.

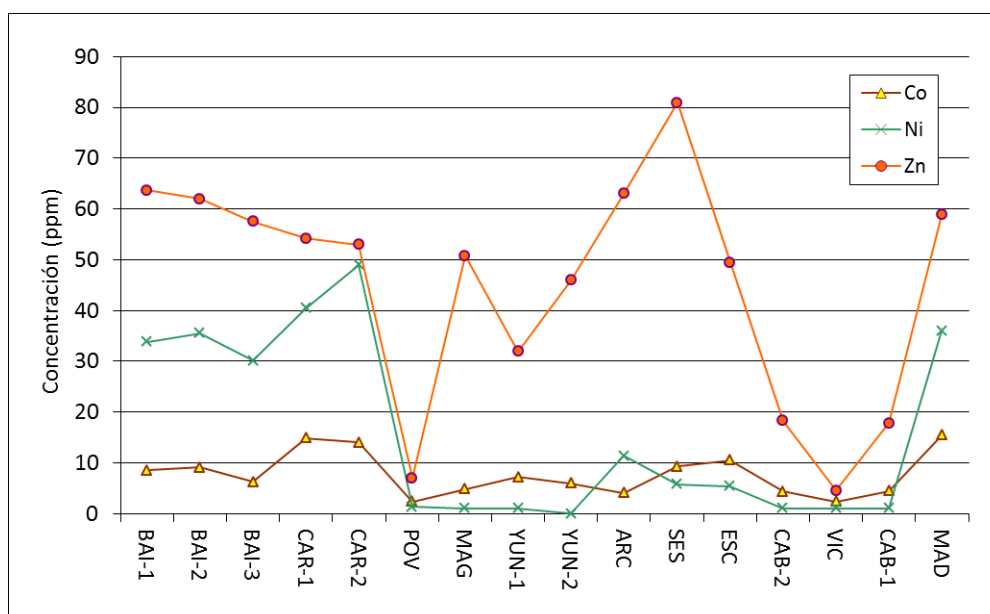


Figura 3. 60. Análisis químico de cobalto, níquel y zinc en las muestra estudiadas.

III.1.2.1.8. Cromo y vanadio

En relación con el Cr (figura 3.61), los límites de concentración aceptables para suelos se encuentran entre 50 y 150 $\mu\text{g/g}$. El contenido en Cr más alto observado corresponde a la muestra CAR (91,10 $\mu\text{g/g}$). Dicho valor se encuentra dentro de los límites aceptables para suelos, sin llegar a valores de toxicidad. Las muestras de arcilla comunes presentan valores entre 40 y 92 $\mu\text{g/g}$, dentro del rango de valores aceptables, y el resto de las arcillas presentan valores inferiores a 25 $\mu\text{g/g}$. En general, ninguna muestra llega a valores de toxicidad para el Cr (500 $\mu\text{g/g}$). En los valores de referencia para la Comunidad de Madrid el Cr tiene como límite 22 $\mu\text{g/g}$, encontrándose por debajo de ese límite la arcilla caolinífera, las bentonitas (a excepción de SES), y las arcillas fibrosas (a excepción de MAD).

El contenido en V (figura 3.61), comparado con los valores límite establecidos en la Comunidad de Madrid (25 $\mu\text{g/g}$), es superior en todas las muestras a excepción de POV, ARC, CAB-2 y VIC. Algunas muestras como MAG, YUN o CAB-1 presentan valores superiores pero muy cercanos al límite.

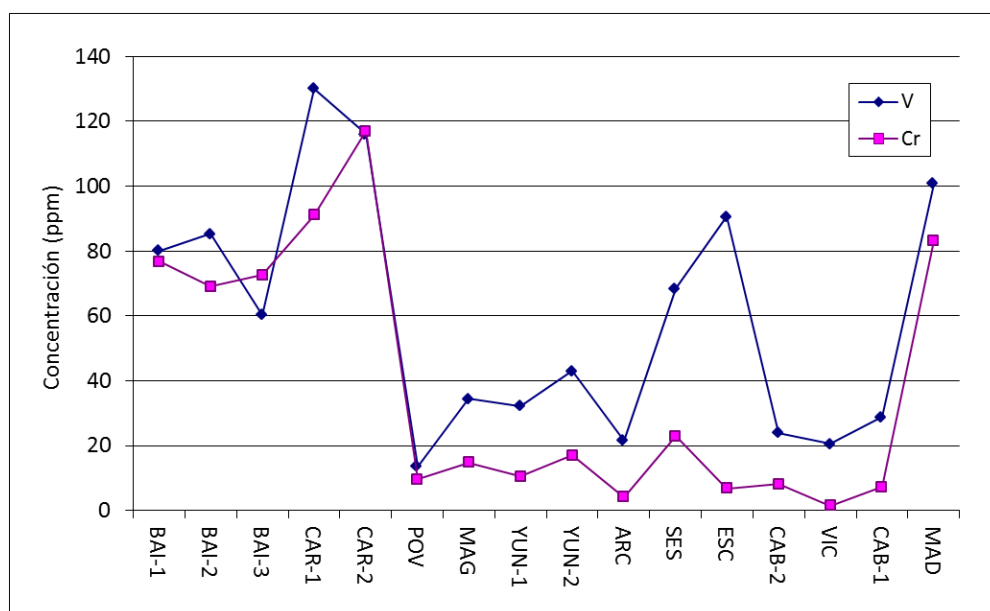


Figura 3. 61. Análisis químico de vanadio y cromo en las muestras estudiadas.

III.1.2.1.9. Cobre

El contenido en Cu (figura 3.62), se encuentra en todas las muestras por debajo de 30 $\mu\text{g/g}$ lo que indica que se encuentra por debajo del rango aceptable de Cu (50-210 $\mu\text{g/g}$) en la tabla 1.6. Si se compara con los valores límite de Cu (14 $\mu\text{g/g}$) en la Comunidad de Madrid (tabla 1.7), las arcillas comunes y MAD se encuentran por encima de éste, aunque sin que haya una diferencia excesiva.

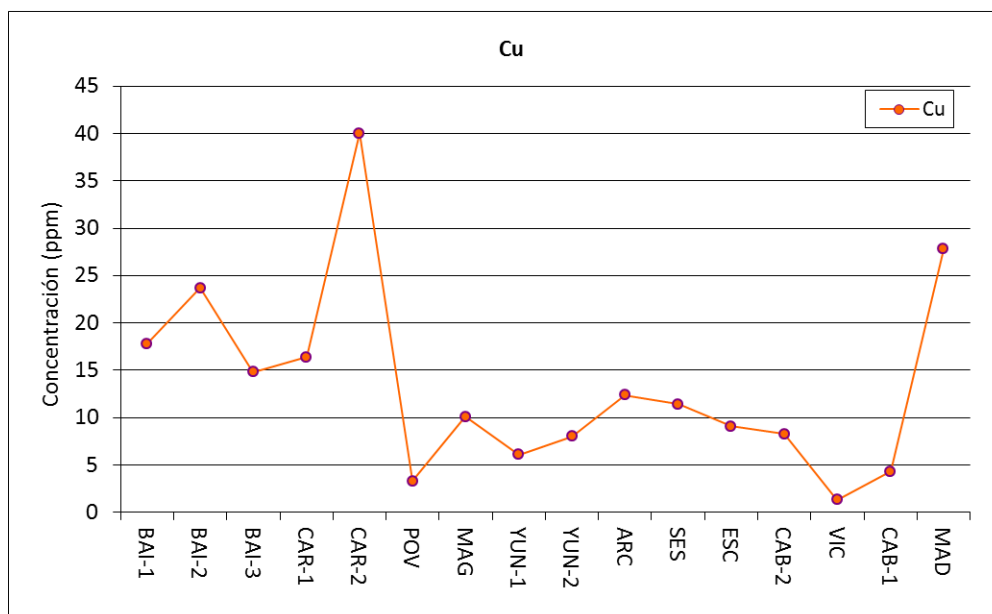


Figura 3. 62. Análisis químico de cobre en las muestras estudiadas.

III.1.2.1.10. Molibdeno

El contenido en Mo máximo encontrado es de 2 µg/g, que comparado con el valor recogido de la tabla 1.7 (0,70 µg/g) se saldría del rango de valores de la Comunidad de Madrid.

III.1.2.2. Comparación con peloides españoles y TERDAX

Considerando los contenidos máximos en elementos traza determinados en los peloides que se están utilizando en la actualidad en España con efecto terapéutico comprobado (Pozo et al., 2009, 2010, 2013) y con el pелоide de referencia TERDAX (tabla 3.23), se ha realizado su comparación con las concentraciones máximas y mínimas presentes en los grupos de arcillas estudiadas. La inocuidad de estos peloides españoles cuando entran en contacto con el sudor ha sido puesto de manifiesto por Carretero et al. (2010). Hay que señalar que los valores obtenidos en los peloides españoles corresponden principalmente a la composición del material arcilloso utilizado, pero también a la aportación química de las aguas minerales con las que se ha madurado.

Tabla 3. 23. Análisis químico (en µg/g) de los máximos contenidos en elementos traza procedentes de peloides españoles y TERDAX.

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ba	Sb	Pb	U
Valores de Ref.	90,90	68,20	16,80	50,80	52,30	160,40	29,60	4,40	799,00	4,30	37,50	18,40
TERDAX	121,50	100,80	16,40	39,60	25,40	124,40	22,20	<LD	512,30	<LD	37,30	3,60

III.1.2.2.1 Arcillas Comunes

La figura 3.63 recoge la comparación para las arcillas comunes. Es destacable el hecho de que ninguna concentración de elementos traza de las arcillas comunes, supera las concentraciones de los elementos traza de los peloides españoles. Comparado con el pелоide TERDAX, los contenidos de V,

Co, Cu, Zn, As y Pb son inferiores en las arcillas comunes. Los elementos Ba, Ni, Sb y Mo en el peloide TERDAX, se sitúan entre los valores máximos y mínimos de las arcillas comunes.

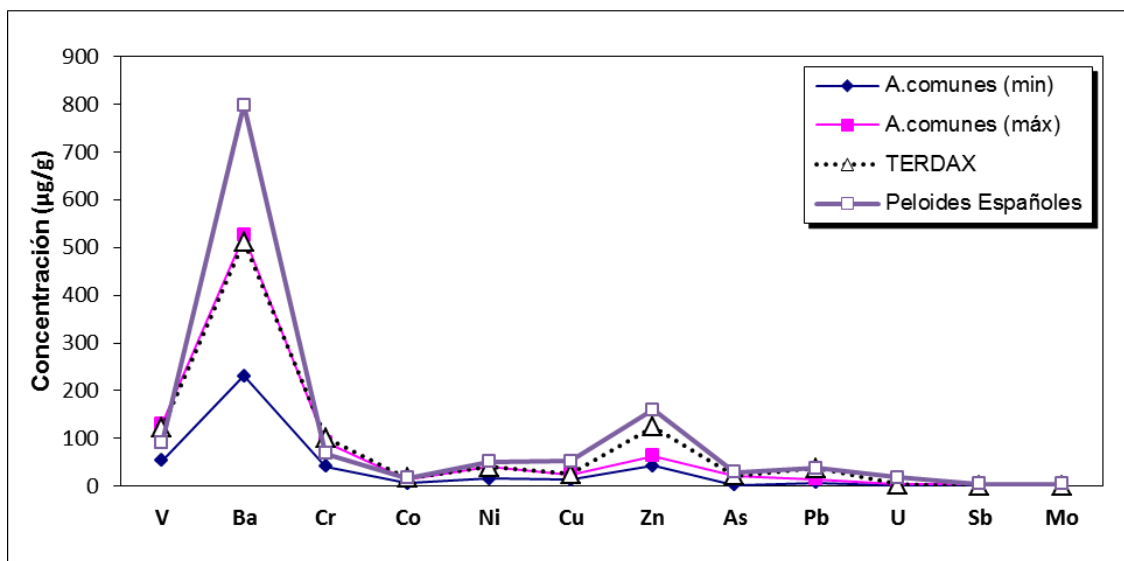


Figura 3. 63. Comparación entre peloides españoles, TERDAX y las arcillas comunes estudiadas.

III.1.2.2.2. Arcilla Caolinífera

La figura 3.64 recoge la comparación con la arcilla caolinífera. Se observa que los valores máximos obtenidos son muy inferiores a los valores máximos que se encuentran en los peloides españoles. Tampoco supera los valores encontrados en el peloide TERDAX, a excepción del U cuyo contenido es superior en la arcilla caolinífera.

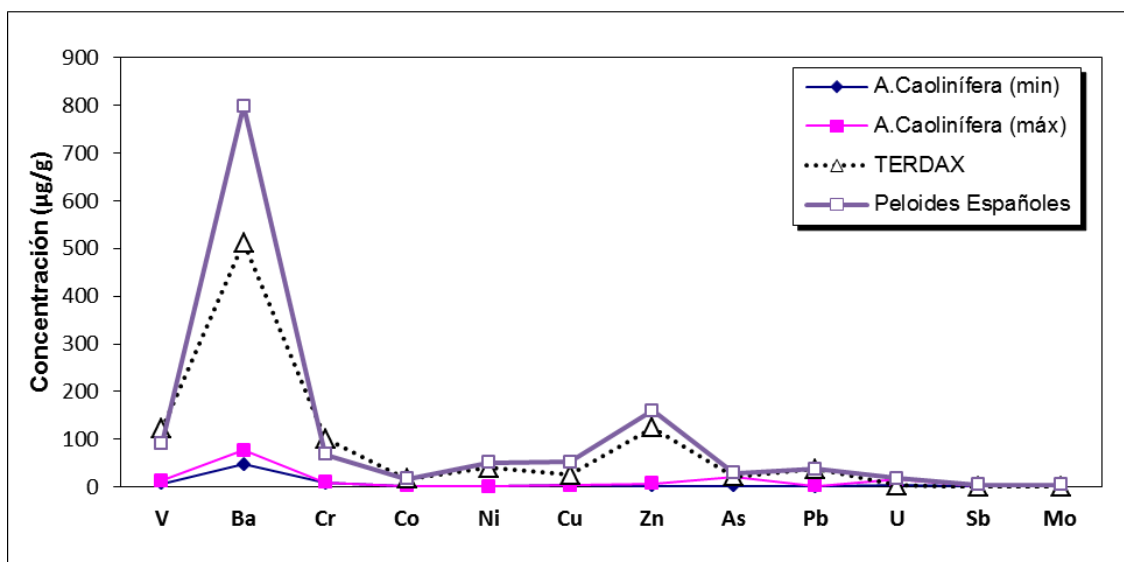


Figura 3. 64. Comparación entre peloides españoles, TERDAX y la arcilla caolinífera estudiada.

III.1.2.2.3. Bentonitas

En la figura 3.65 puede observarse que los elementos traza estudiados en estas muestras se sitúan por debajo del contenido máximo en elementos traza de los peloides empleados en balnearios

españoles. Solo la muestra ESC, presenta contenidos en Pb, U, Sb y Mo prácticamente similares a los de referencia. El peloide TERDAX presenta concentraciones por encima de las bentonitas en todos los elementos traza a excepción de As y U, que se sitúa entre valores máximos y mínimos de éstas.

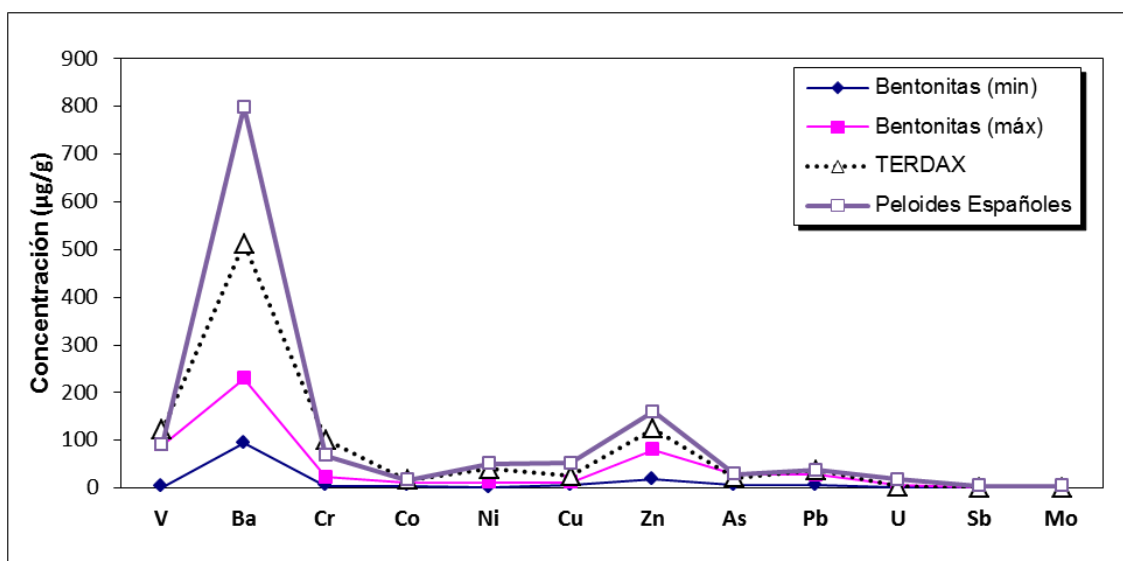


Figura 3. 65. Comparación entre peloides españoles, TERDAX y las bentonitas estudiadas.

III.1.2.2.4. Arcillas Fibrosas

Considerando el análisis químico procedente de los peloides españoles, se observa que las concentraciones máximas obtenidas en las arcillas fibrosas son inferiores a los valores de referencia de los peloides que se utilizan en balnearios españoles. Los valores de la palygorskita MAD, es la que se encuentra más cerca de los valores de referencia, destacando los valores mínimos en las muestras de sepiolita (figura 3.66). El peloide TERDAX presenta valores superiores a las muestras de sepiolita y palygorskita en todos los elementos traza analizados salvo Ba y Cu, que se sitúan entre los valores máximos y mínimos de éstas.

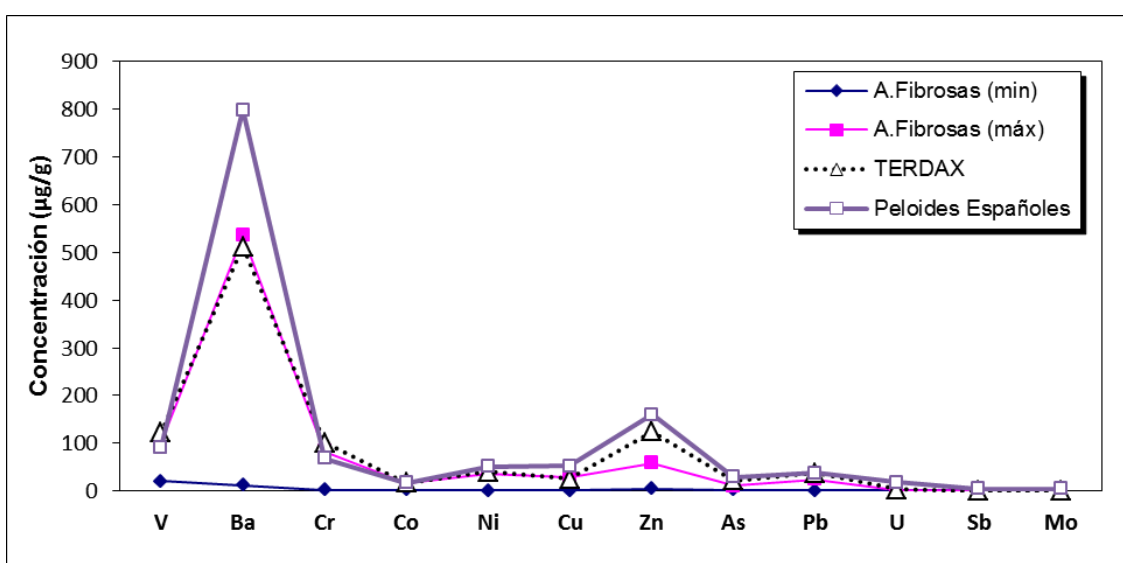


Figura 3. 66. Comparación entre peloides españoles, TERDAX y las arcillas fibrosas estudiadas.

III.1.3. Conclusiones parciales de la caracterización

-Analizando los resultados de geodisponibilidad potencial de los elementos traza potencialmente tóxicos, las arcillas comunes, presentan el mayor contenido en elementos traza y por tanto puede deducirse que la geodisponibilidad potencial de elementos traza nocivos y potencialmente tóxicos es mayor que en el resto de las muestras.

-las arcillas caoliníferas, presentan una baja geodisponibilidad potencial pero al ser arcillas no absorbentes y con mucho cuarzo, no parecen ser las mejores candidatas para su uso en peloterapia.

-La geodisponibilidad potencial de elementos tóxicos en las bentonitas es baja, especialmente cuando están formadas por esmectitas magnésicas, lo que las convierte en un excelente candidato para la elaboración de peloides. Además las propiedades sorcitivas inherentes a las bentonitas hacen de ellas un material idóneo para peloterapia.

-Dentro de las arcillas fibrosas, las sepiolitas presentan la geodisponibilidad potencial más baja de todas las muestras analizadas, teniendo además en cuenta sus propiedades sorcitivas podrían ser en principio también unos materiales adecuados para Peloterapia, sin embargo sus características de plasticidad no las hacen adecuadas. La muestra de palygorskita (MAD) es de los materiales que más contenido en elementos traza acumulan, no siendo tan idónea como las sepiolitas estudiadas.

-La figura 3.67 recoge el orden relativo de geodisponibilidad potencial de elementos traza en las muestras estudiadas.

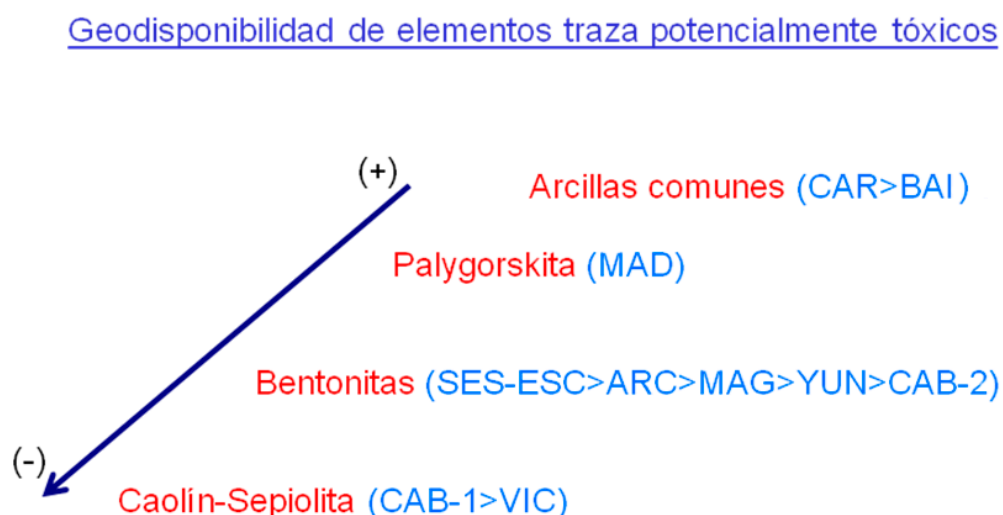


Figura 3. 67. Geodisponibilidad de elementos traza en las muestras estudiadas.

-Si se comparan globalmente todas las arcillas con los valores de referencia de peloides que se están utilizando en la actualidad en España, se puede concluir que desde un punto de vista de los elementos traza analizados, todas las arcillas serían adecuadas para la elaboración de peloides,

incluso en comparación con con el peloide TERDAX. No obstante y en base a la geodisponibilidad ya comentada anteriormente, las más adecuadas son las sepiolitas y las bentonitas, y de éstas últimas, las de carácter trioctaédrico. La comparación con peloides españoles debe hacerse con reservas ya que la geoquímica de los peloides depende de la arcilla empleada pero también del agua de maduración, por otra parte hay que tener en cuenta la geodisponibilidad eficaz de los diversos elementos en función de las condiciones fisicoquímicas en las que se encuentren y dependiendo de la fase mineral a la que se asocien pueden ser liberados con mayor o menor facilidad.

-De los resultados obtenidos se concluye que las arcillas estudiadas presentan un bajo contenido en elementos traza tóxicos o potencialmente tóxicos/esenciales. Comparativamente, los materiales que acumulan un mayor contenido de estos elementos traza son las arcillas comunes y la palygorskita, seguidos de las bentonitas formadas por esmectitas dioctaédricas. Los contenidos más bajos se observan en la arcilla caolinífera, sepiolitas y bentonitas formadas por esmectitas trioctaédricas. En todo caso es importante recordar que los valores de referencia para establecer el carácter tóxico o no se han basado en los análisis de suelos, en algunos casos en relación con los efectos nocivos en las plantas (fitotoxicidad). En los peloides los elementos liberados en la fase fluida que se origina en su elaboración accede al organismo a través de la piel frecuentemente en contacto con el sudor generado.

Con los resultados obtenidos en la caracterización se han seleccionado las muestras para la realización de los ensayos. Así para el estudio del efecto del pH inicial en la interacción de agua clorurada sintética y arcilla se ha optado por seleccionar muestras representativas de arcillas comunes, la arcilla caolinítica, bentonitas y arcillas fibrosas. Para realizar el estudio del efecto del anión en la interacción de aguas sintéticas y arcillas se han seleccionado por su especial interés en peloterapia las bentonitas. Finalmente se han empleado aguas reales de balneario para el estudio del efecto del tiempo de interacción entre el agua mineromedicinal y la arcilla, se han elegido una arcilla con bajo contenido en elementos traza (bentonita YUN-2) y una arcilla con alto contenido en elementos traza (arcilla común CAR-2). Las mismas arcillas se han empleado en el estudio del efecto de la relación sólido/líquido y la temperatura en la interacción entre el agua mineromedicinal y la arcilla.

III.2. Caracterización de las aguas minerales sintéticas y minero-medicinales.

III.1.4.1. Aguas minerales sintéticas.

III.1.4.1.1. Consideraciones iniciales

Para obtener una perspectiva acerca del comportamiento inicial de los materiales en distintos tipos de aguas de manantial y mar, se ha realizado una revisión de las aguas en base a su composición aniónica mediante el uso de los datos recogidos en Maraver (2004). Se han seleccionado tres tipos de aguas representativas por el contenido en anión cloruro, bicarbonato o sulfato, correspondientes al agua de La Toja, Vichy Catalán y Valfogona de Ruircorb. Tras su elaboración en el laboratorio se han denominado aguas minerales sintéticas cloruradas,

bicarbonatadas y sulfatadas. El análisis químico con la concentración de referencia se recoge en la tabla 3.24.

Tabla 3. 24. Análisis químico (en mg/L) de las aguas de referencia elegidas (Maraver, 2004).

	Vallfogona de Ruircorb	Vichy Catalán	La Toja
F^-	3,00	7,30	4,30
Mg^{2+}	227,40	8,50	75,60
SO_4^{2-}	4519,60	47,50	409,30
NO_3^-	0,00	1,00	8,50
HCO_3^-	231,80	2212,00	396,50
Ca^{2+}	804,30	55,10	1012,40
SH^-	1,80	0,00	0,00
Cl^-	12013,40	610,00	15566,00
Na^+	8646,70	1137,00	8588,10
Fe^{2+}	0,10	0,10	5,40
K^+	32,60	50,10	1127,40
$CO_3^{=}$	0,00	0,00	0,00
Sr^{2+}	4,90	0,94	0,00
Li^+	1,00	1,37	24,70
pH	7,20	6,81	6,00

En rojo los valores empleados como referencia

Las cifras marcadas en rojo indican los valores en base a los que se han elegido dichas aguas. Puede realizarse un cálculo sencillo con estos datos, obteniéndose el contenido teórico de NaCl, Na₂SO₄ y NaHCO₃ para preparar estas aguas denominadas minerales sintéticas (realmente disoluciones sintéticas) con un contenido mayoritario en el anión seleccionado, y manteniendo como catión común el sodio. La tabla 3.25 muestra las cantidades necesarias para la preparación de estas aguas sintéticas.

Tabla 3. 25. Cantidades necesarias para la preparación de las aguas minerales sintéticas.

Manantial	Anión principal	Preparación
La Toja	Clorurada	22,44 g/L NaCl
Vichy	Bicarbonatada	4,15 g/L NaHCO ₃
Vallfogona de Ruircorb	Sulfatada	6,68 g/L Na ₂ SO ₄

III.1.4.1.2. Conductividad y pH de las aguas minerales sintéticas

La tabla 3.26 muestra la conductividad y pH de las aguas minerales sintéticas empleadas. La conductividad de las aguas CLOR es bastante superior a las de BIC y SUL debido al mayor contenido en sales (22,44 g/L). Como era de esperar, BIC es el agua mineral sintética que menos conductividad tiene ya que es la que tiene también menor contenido en sales (4,15 g/L). Respecto al pH, CLOR y SUL tienen un pH similar (ligeramente alcalino), mientras que BIC tiene un pH algo más básico.

Tabla 3. 26. Valores de conductividad y pH en aguas minerales sintéticas.

Agua mineral Sintética	pH	Ω (mS·cm ⁻¹)
Clorurada (CLOR)	8,64	35,50
Bicarbonatada (BIC)	9,34	4,24
Sulfatada (SUL)	8,73	9,20

III.1.4.1.3. Análisis químico de las aguas minerales sintéticas.

El contenido en elementos traza de las aguas iniciales se recoge en la tabla 3.27. El agua bicarbonatada (BIC) es la que menor concentración tiene en elementos traza, siendo el Fe (figura 3.68A) el elemento que aparece en mayor concentración (15 µg/L). En cuanto al agua clorurada (CLOR), presenta la mayor concentración de Zn y Al (877 µg/L y 130 µg/L respectivamente). En general el agua sulfatada es la que presenta el mayor contenido en elementos traza, destacando el Fe (300 µg/L) y el Zn (205 µg/L). En cuanto al Na (figura 3.68B), el mayor contenido se encuentra en el agua CLOR (9,06 g/L). En consecuencia puede decirse que el agua mineral sintética SUL presenta mayor contenido en elementos traza, el agua CLOR tiene contenidos intermedios y el agua BIC presenta las menores concentraciones.

En base a estos análisis se ha optado por emplear el agua sintética CLOR para el experimento del efecto del pH inicial en la interacción de agua clorurada y arcilla, y las tres aguas sintéticas (CLOR, BIC, SUL) para el experimento del efecto del anión en la interacción de aguas sintéticas y bentonitas. La composición clorurada sódica es muy frecuente en los manantiales de balnearios (ver Maraver y Armijo, 2010) donde existe además un amplio rango de pH. Por otra parte este tipo de agua es la que más se aproxima composicionalmente al sudor humano por lo que su interés es doble.

Tabla 3. 27. Composición de las aguas minerales sintéticas CLOR, BIC y SUL sin ensayar (todos en µg/L excepto Na, en g/L).

	Be	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
CLOR	0,25	130,00	1,13	23,50	9,02	94,40	<LD	29,90	14,10	877,00	<LD	9,29
BIC	0,20	7,23	0,24	0,39	2,00	15,00	0,20	1,82	0,40	13,10	0,20	0,78
SUL	1,00	20,00	1,00	4,54	10,00	300,00	1,00	8,00	2,18	205,00	1,00	10,00

	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb	Th	U	Na
CLOR	0,48	0,08	11,20	0,40	3,58	0,67	1,13	3,60	<LD	0,03	9,06
BIC	0,40	0,01	0,43	0,20	2,48	<LD	0,05	0,09	0,13	0,20	1,21
SUL	1,20	1,00	4,00	1,00	2,45	10,00	1,00	4,00	1,00	1,00	1,65

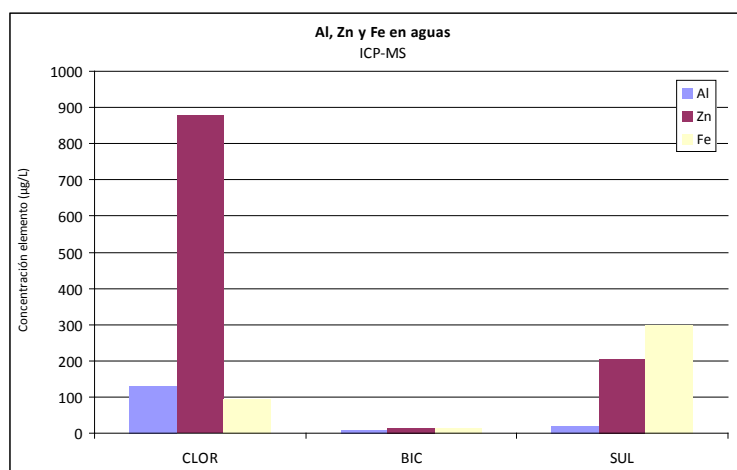


Figura 3.68 A) Concentración de aluminio, cinc y hierro (µg/L).

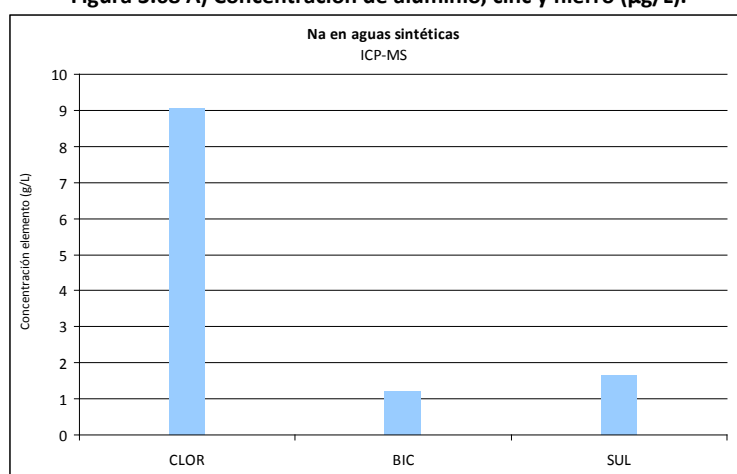


Figura 3. 68. (continuación) B) Concentración de sodio (g/L).

III.1.4.2. Aguas mineromedicinales

Para los ensayos con aguas mineromedicinales se han seleccionado aguas de balneario de mineralización contrastada. Las aguas empleadas proceden de los balnearios de Fuentes del Trampal (Cáceres), Archena (Murcia) y Carabaña (Madrid) tal y como se muestra en la figura 3.69. La tabla 3.28 recoge los valores de pH y de conductividad inicial medidas en los correspondientes balnearios durante el muestreo.



Figura 3. 69. Localización de las aguas mineromedicinales.

Tanto las aguas de Fuentes del Trampal como las de Archena son aguas ligeramente ácidas, mientras que la de Carabaña es ligeramente básica.

Tabla 3. 28. Parámetros iniciales de las aguas mineromedicinales empleadas.

Parámetros	Fuentes del Trampal (TRA)	Archena (AR)	Carabaña (CA)
Procedencia	Cáceres	Murcia	Madrid
Tipo de aguas	Fe, Bic	Clo, Sul	Clo, Suf
pH @ T(°C)	6,29 @ 18,20	6,50 @ 48,20	8,32 @ 21,40
Ω (mS/cm)	0,25	6,36	69,00

Leyenda: Fe ☐ Ferruginosa, Bic ☐ Bicarbonatada, Clo ☐ Clorurada, Sul ☐ Sulfurada, Suf - Sulfatada

III.1.4.2.1. Análisis químico de las aguas mineromedicinales

El análisis químico de elementos traza por ICP-MS de las aguas mineromedicinales empleadas se recoge en la tabla 3.29 y su representación gráfica en las figuras 3.70 y 3.71. Puede observarse que las aguas de Fuentes del Trampal (TRA) presentan el mayor contenido en los elementos traza Fe (5861 µg/L), Mn (624 µg/L) y Al (69,8 µg/L). Por su parte las aguas de Carabaña (CA) presentan los mayores contenidos en los elementos traza Zn (63 µg/L), Ag (3,21 µg/L), Cd (2,87 µg/L), Pb (1,52 µg/L) y U (3,60 µg/L). Las aguas de Archena presentan en general los contenidos más bajos en elementos traza a excepción del Ba (70,6 µg/L) y As (5,28 µg/L).

Tabla 3. 29. Composición de las aguas mineromedicinales de Fuentes del Trampal (TRA), Archena (AR) y Carabaña (CA) (en µg/L, excepto el Na, en mg/L).

	Be	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se
TRA	0,07	69,80	<LD	0,50	624,00	5861,00	5,62	6,15	0,35	63,00	4,83	<LD
AR	0,12	21,00	<LD	0,22	12,10	17,30	<LD	0,20	<LD	16,10	5,28	<LD
CA	0,63	36,40	<LD	<LD	48,10	64,40	<LD	0,45	<LD	99,80	<LD	<LD

	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Hg	Tl	Pb	Th	U	Na
TRA	<LD	0,21	0,07	0,10	4,18	<LD	<LD	1,00	<LD	0,11	5,26
AR	<LD	<LD	0,32	<LD	70,60	<LD	<LD	0,78	<LD	0,11	1021,00
CA	<LD	3,21	2,87	<LD	3,45	<LD	<LD	1,52	<LD	3,60	34484,00

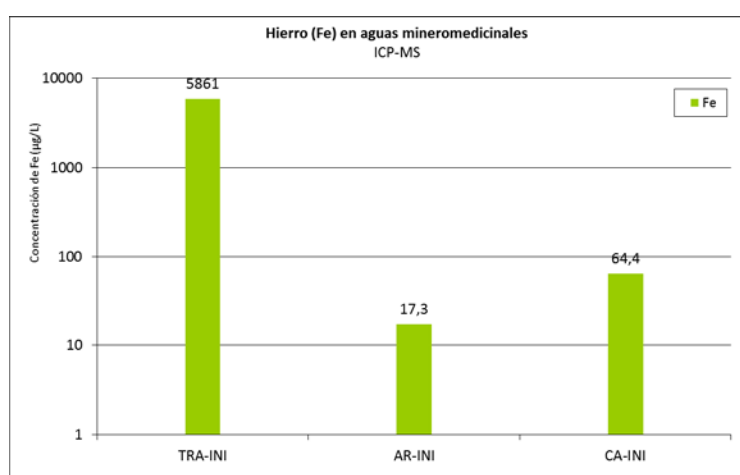


Figura 3. 70. Concentración de Fe en las aguas mineromedicinales (µg/L).

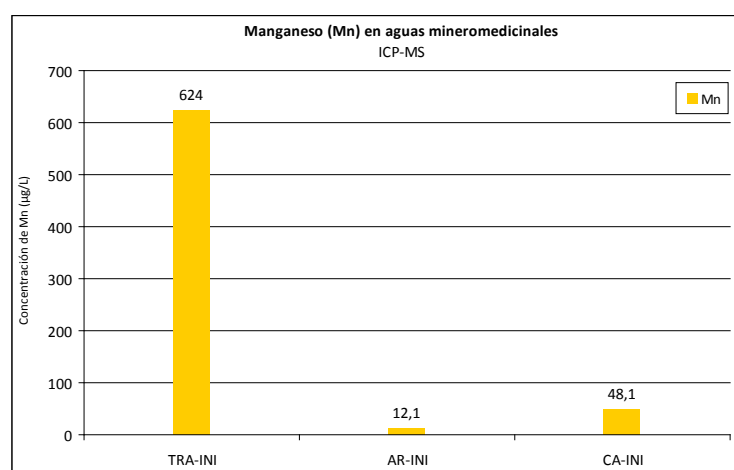


Figura 3. 71. Concentración de Mn en las aguas mineromedicinales (µg/L).

La tabla 3.30 recoge el análisis de aniones de las aguas mineromedicinales realizado por cromatografía iónica. El agua de Archena (AR) presenta contenidos destacables en cloruros (1676,54 mg/L) y sulfatos (480,18 mg/L), indicando que es un agua clorurada algo sulfatada. El agua de Fuentes del Trampal (TRA) presenta valores muy bajos en general de contenido aniónico, destacando el contenido en cloruros (7,53 mg/L) y en sulfatos (4,29 mg/L). En cuanto al agua de Carabaña (CA),

destaca el contenido en cloruros (2151,99 mg/L) y especialmente de anión sulfato que presenta un contenido de 71706,95 mg/L. Estos resultados se muestran gráficamente en la figura 3.72.

Tabla 3. 30. Análisis de aniones de las aguas mineromedicinales (mg/L).

	BrO ₃ ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻
AR	-	3,22	1676,54	2,23	11,27	-	480,18
TRA	-	< 1,00	7,53	<0,50	-	-	4,29
CA	-	1,50	2151,99	1,06	23,81	0,97	71706,95

No se ha determinado el contenido en HCO₃⁻, aunque acorde a Maraver y Armijo (2010) las aguas de Fuentes del Trampal son de tipo bicarbonatado (48,8 mg/L) y las de Archena aunque son predominantemente cloruradas, presentan 347,7 mg/L de ion bicarbonato.

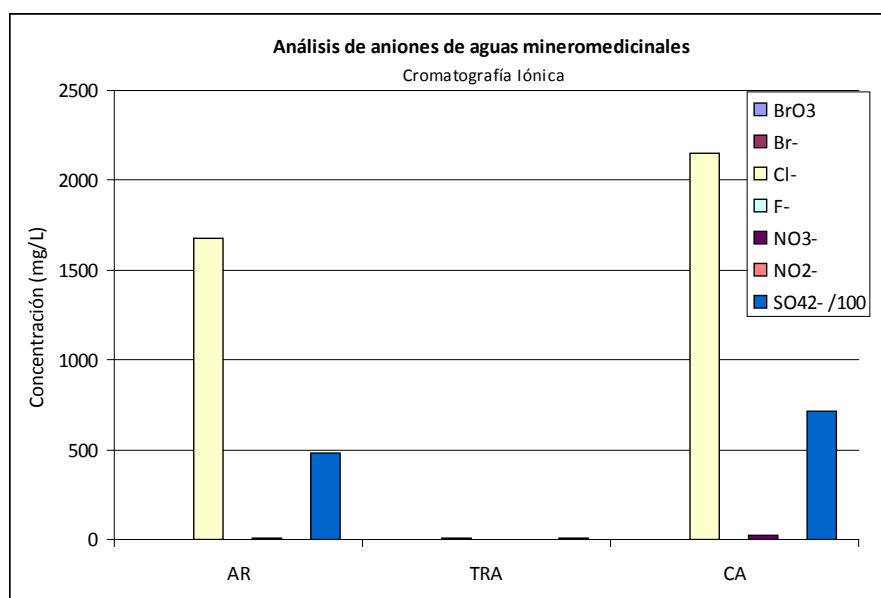


Figura 3. 72. Concentración de aniones en las aguas mineromedicinales (mg/L).

Acorde a Maraver y Armijo (2010), el reparto de cationes predominantes difiere en las aguas de Archena (Na⁺>>Ca²⁺>Mg²⁺>K⁺), Carabaña (Na⁺>>Mg²⁺>K⁺>Ca²⁺) y Fuentes del Trampal (Fe²⁺>Ca²⁺>Na²⁺>Mg²⁺>K⁺).

Durante la realización de los ensayos con estas aguas es previsible que se produzcan fenómenos de precipitación de sales. Con el fin de determinar qué tipo de sales cristalizan durante la evaporación de estas aguas se ha dejado reposar a temperatura ambiente unas gotas de cada una de las aguas anteriormente mencionadas para favorecer la cristalización de las especies disueltas en aguas (lámina 5).

En el agua de Fuentes del Trampal apenas se ha obtenido producto de cristalización al ser un agua oligometálica (Maraver, 2004), destaca el desarrollo de agregados dendríticos y un residuo de aspecto sucio que mediante un test químico se ha determinado que presenta hierro (lámina 5A). En el agua de Archena se depositan principalmente cristales de hábito cúbico característicos del cloruro sódico, aunque también se han reconocido agregados de hábito tabular pertenecientes al yeso (lámina 5B y C). En el agua de Carabaña además de cristales de cloruro sódico se ha observado la formación de cristales de sulfato sódico (thernardita) formando esferulitos (lámina 5D, E y F).

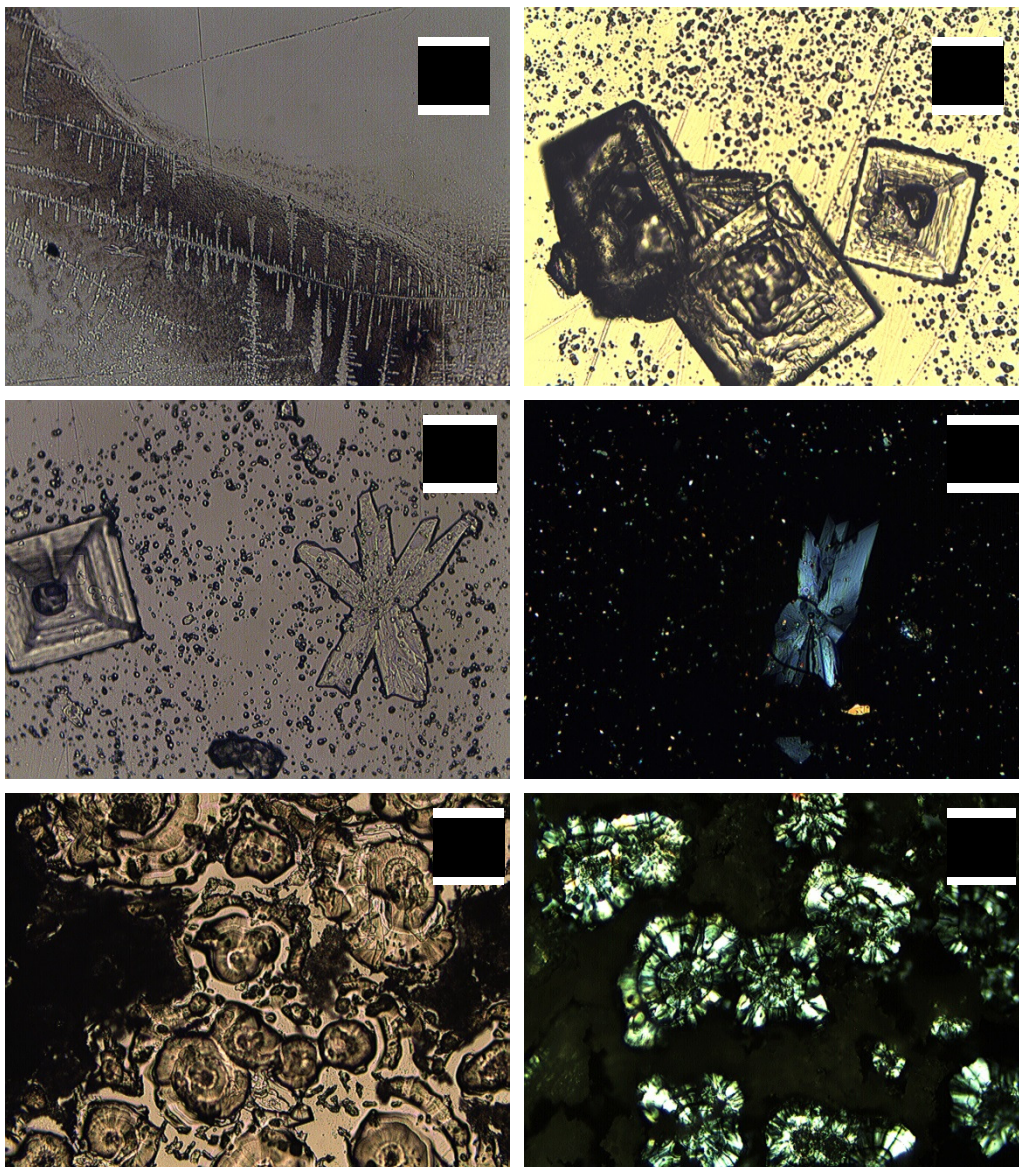


Lámina 5. Examen mediante microscopía óptica de los residuos secos de las aguas mineromedicinales. A. Agua de Fuentes del Trampal, se observa el desarrollo de morfologías dendríticas y un residuo oscuro conteniendo hierro (N//). B. Agua de Archena mostrando el desarrollo de cubos de cloruro sódico (halita) (N//). C. Agua de Archena donde se observa un cubo de halita y un agregado de cristales tabulares de sulfato cálcico (yeso) (N//). D. Agregado de cristales de yeso con luz polarizada cruzada. E. Agua de Carabaña, destaca el desarrollo de morfologías esferulíticas de sulfato sódico (thernardita) entre masas de halita masiva (N//). F. Imagen de thernardita con luz polarizada cruzada.

El estudio mediante difracción de rayos X de las costras salinas de Archena y Carabaña ha corroborado que el residuo seco de Archena (figura 3.73, arriba) presenta halita y yeso (también bassanita resultado de la deshidratación parcial del yeso), mientras que el de Carabaña (figura 3.73, abajo) muestra thernardita predominante y halita. Estos resultados son totalmente coherentes con la hidroquímica de las aguas analizadas.

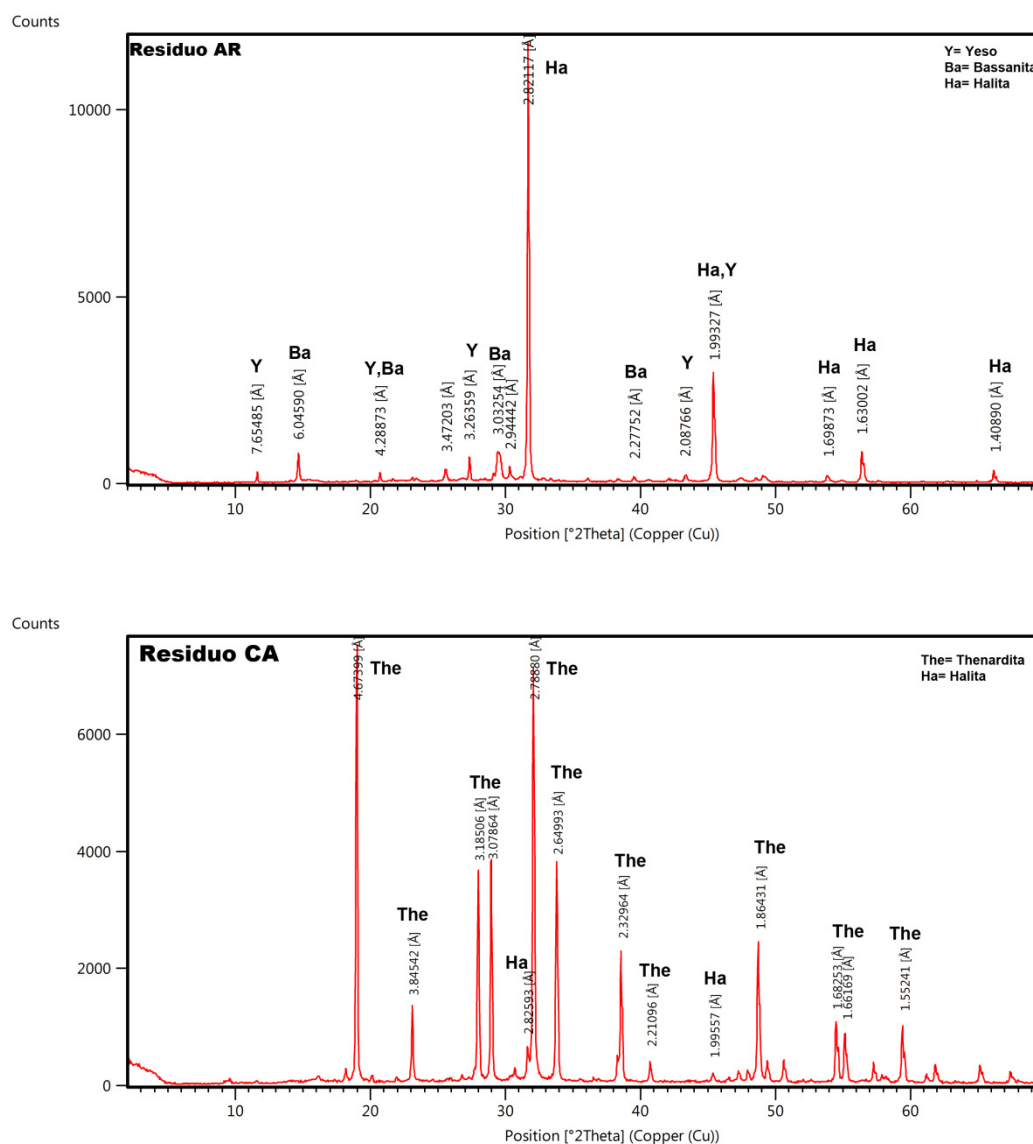


Figura 3. 73. DRX del residuo seco del agua de Archena (AR) (arriba) y Carabaña (CA) (abajo).

CAPÍTULO IV: ENSAYOS CON AGUAS MINERALES SINTÉTICAS

IV.1. Efecto del pH inicial en la interacción de agua clorurada (CLOR) y arcilla (YUN-1, ARC, MAD, CAR-1, BAI-1 y VIC)

El pH es una de las características de las aguas de manantial de los balnearios con valores que oscilan entre ligeramente ácidos y básicos (Maraver y Armijo, 2010). En el presente ensayo se pretende determinar si el pH inicial (no mantenido) de un agua clorurada sódica influye en la movilización de elementos traza potencialmente tóxicos en arcillas de distinta composición que incluyen arcillas comunes, bentonita magnésica, bentonita aluminica, palygorskita y sepiolita.

IV.1.1. Procedimiento experimental

Para realizar la experimentación se emplearon 200 mL de agua mineral sintética clorurada (22,44 g/L de NaCl) con una cantidad de muestra de 20 g (relación sólido líquido 1:10). Como sólidos se utilizaron bentonitas de Yuncos (YUN-1) y Cortijo de Archidona (ARC), palygorskita de Maderuelo (MAD), sepiolita de Vicálvaro (VIC), y las arcillas comunes Negra de Bailén (BAI-1) y Roja de Carboneros (CAR-1) (figura 4.1).



Figura 4. 1. Localización de las muestras.

En el procedimiento de laboratorio se prepararon disoluciones de ácido nítrico al 1% y NaOH 0,01M para acidificar o alcalinizar las muestras. Para cada muestra se prepararon 5 experimentos, ajustando el pH del medio a 2,5, 5,5, 6,5, 8,0 y 10 con el objetivo de establecer cuál es el efecto que produce el pH inicial en la movilidad de elementos traza en materiales arcillosos de diversa composición. Los experimentos tuvieron una duración de 96 horas (4 días) y durante ese periodo se mantuvo agitación constante (900 rpm) y una temperatura aproximada de $55 \pm 5^\circ\text{C}$ (figura 4.2). Al finalizar cada experimento, se separó el extracto del sólido mediante centrifugación (5000 rpm) y,

adicionalmente se filtraron los extractos. Los sólidos se caracterizaron mineralógica y químicamente y las aguas se caracterizaron mediante análisis químico por ICP-MS, conductividad y pH.

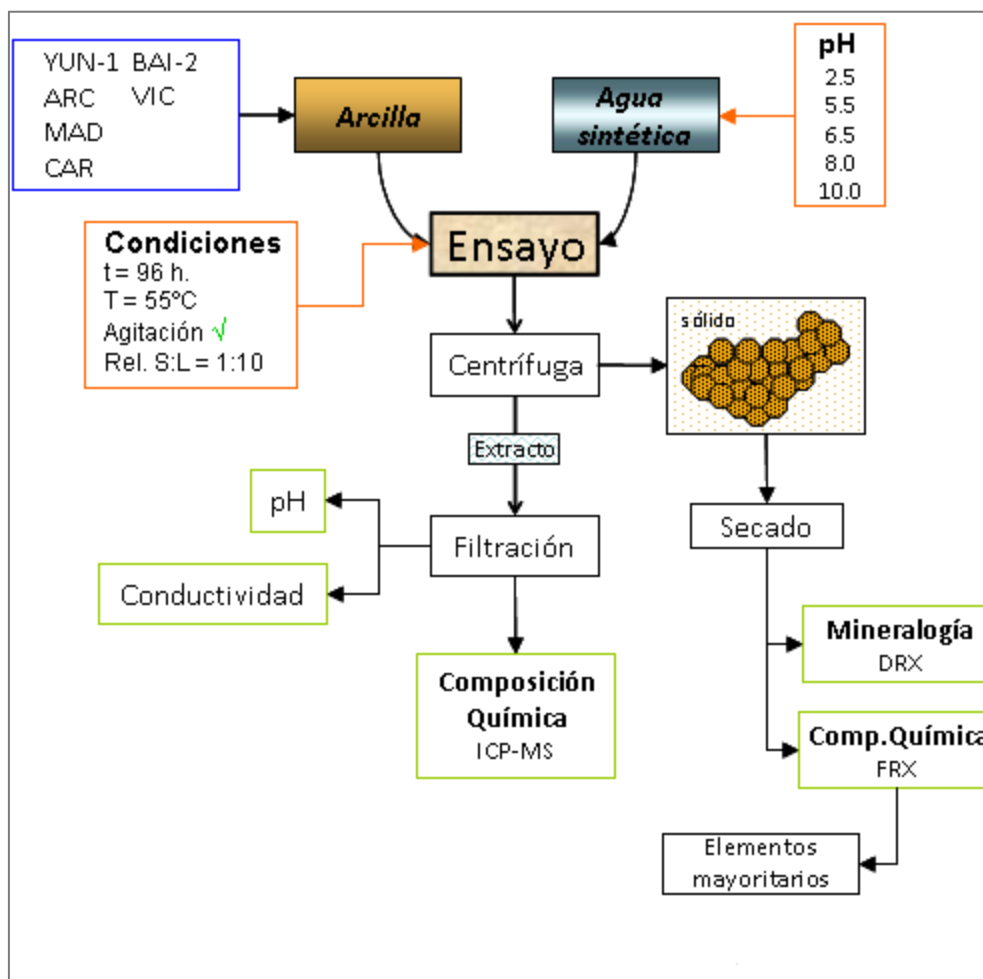


Figura 4. 2. Esquema de la metodología de trabajo empleada.

IV.1.2. Caracterización del extracto

En las tablas se recoge la concentración de los elementos en el extracto tras los ensayos. Las figuras de enriquecimiento/empobrecimiento muestran la diferencia de concentración en elementos traza entre los extractos obtenidos en la experimentación y la del agua mineral sintética de partida. Los valores positivos indican liberación de elementos al medio acuoso y los negativos retención en el sólido.

IV.1.2.1. Composición química

IV.1.2.1.1. Arcilla común (BAI-1)

El análisis elemental de los extractos en los experimentos con la arcilla común **BAI-1** (tabla 4.1, figura 4.3) indica que se produce movilidad en los elementos potencialmente tóxicos Al, Ba, As, Sb y U. El Pb, presenta concentraciones por debajo del límite de detección. El Al presenta

enriquecimiento en todos los extractos, destacando el mayor valor de enriquecimiento a pH inicial de 8 ($\Delta = 675,58 \mu\text{g/L}$). El Ba analizado en los extractos presenta enriquecimientos relativamente homogéneos que alcanzan $184,35 \mu\text{g/L}$ en el extracto a pH inicial de 8. El As, Sb y U presentan valores de enriquecimiento muy bajos ($<5 \mu\text{g/L}$).

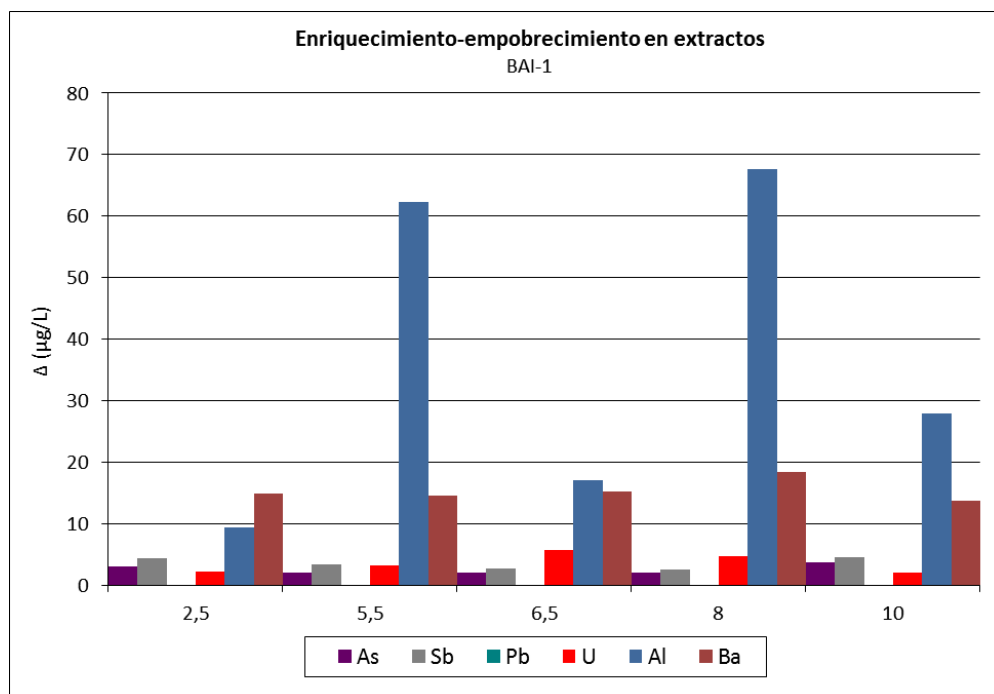


Figura 4. 3. Concentración de elementos tóxicos en extractos en contacto con BAI-1 ($\mu\text{g/L}$, excepto Ba y Al en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-1}$).

Los elementos potencialmente tóxico/esenciales (figura 4.4) Mn, Co, Ni, Fe, Co, Zn, Mo y Cr presentan enriquecimiento en los extractos, mientras que el V apenas se moviliza.

El V presenta muy baja movilidad ($<2 \mu\text{g/L}$). El Mn presenta enriquecimiento generalizado alcanzando el máximo a pH inicial de 6,5 ($\Delta \approx 139,5$). El Fe presenta enriquecimientos muy irregulares observándose la concentración más altas a pH inicial de 5,5 y 8 ($>1000 \mu\text{g/L}$). El Co y Ni presentan los mayores enriquecimientos a pH inicial de 5,5 y 6,5 respectivamente donde alcanzan concentraciones de $2096 \mu\text{g/L}$ y $1278 \mu\text{g/L}$, cada uno.

El Cu presenta valores de enriquecimiento moderados que alcanzan el máximo a pH inicial de 8 ($\Delta = 74,89 \mu\text{g/L}$). El Zn presenta el mayor enriquecimiento en los extractos a pH inicial de 5,5 ($\Delta = 30,5 \mu\text{g/L}$) mientras que el resto de extractos presentan enriquecimientos inferiores a $17 \mu\text{g/L}$. Destaca el enriquecimiento en Mo que llega a alcanzar $1060,8 \mu\text{g/L}$ en el extracto a pH inicial de 6,5. Con respecto al Cr y a excepción del extracto a pH inicial de 8, que presenta un enriquecimiento de aproximadamente $8,14 \mu\text{g/L}$, el resto se sitúa en valores por debajo del límite de detección de la técnica.

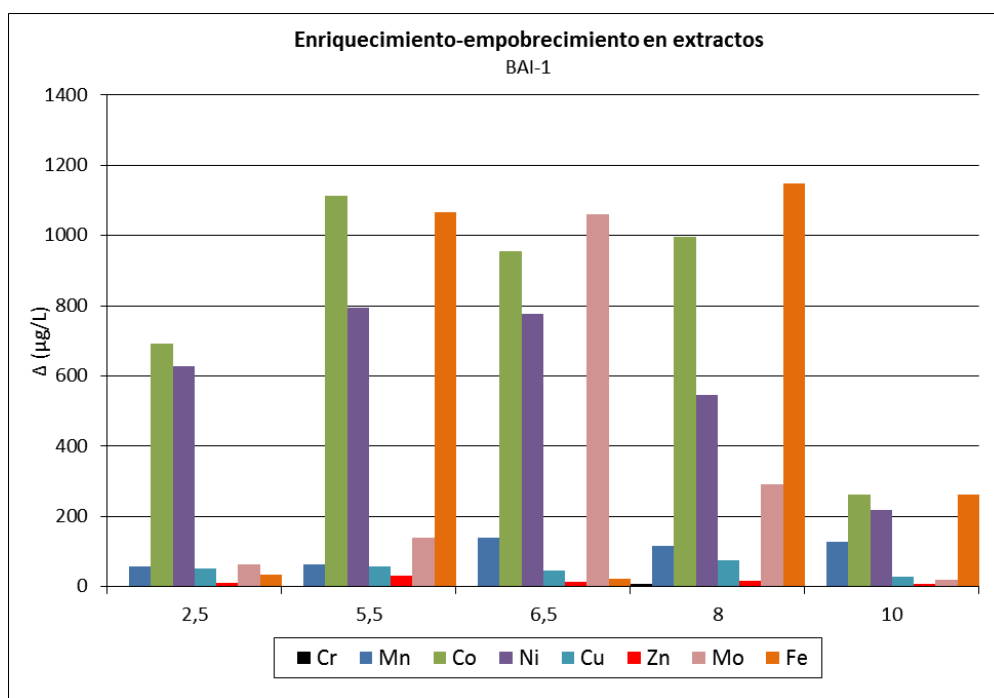


Figura 4. 4. Concentración de elementos tóxico/esenciales en los extractos en contacto con BAI-1 (μg/L).

IV.1.2.1.2. Arcilla común (CAR-1)

El análisis elemental de los extractos en los experimentos con la arcilla común **CAR-1** (tabla 4.2, figura 4.5) indica que se produce un enriquecimiento de todos los extractos en los elementos potencialmente tóxicos Al, As, Ba, mientras que para Sb y U los valores de enriquecimiento/empobrecimiento son tan pequeños que puede considerarse que no hay movilidad.

El Al presenta el mayor enriquecimiento en el extracto a pH inicial de 5,5 ($\Delta = 433,41 \mu\text{g/L}$). Con respecto al As los mayores enriquecimientos se encuentran en los extractos a pH iniciales de 5,5 y 6,5, alcanzando $129 \mu\text{g/L}$. En el Sb apenas hay movilidad con un valor de $2,55 \mu\text{g/L}$ en el extracto a pH inicial de 10.

El Ba presenta unos enriquecimientos significativos alcanzando $7501,90 \mu\text{g/L}$ en el extracto a pH inicial 5,5. El U encontrado en los extractos apenas presenta movilidad ($< 1 \mu\text{g/L}$). Los elementos potencialmente tóxico/esenciales (figura 4.6) V, Mn, Co, Ni, Fe, Zn y Mo presentan movilidad en los extractos, mientras que el Cr se presenta en concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica.

El V presenta enriquecimientos moderados que alcanzan $34,8 \mu\text{g/L}$ a pH inicial de 6,5, con los valores más bajos en los extremos ácido y básico. El Mn muestra un enriquecimiento generalizado que alcanza su máximo a pH inicial de 2,5 ($\Delta \approx 110,5 \mu\text{g/L}$).

Los elementos Co y el Ni presentan los mayores enriquecimientos a pH inicial de 2,5 donde alcanzan $156,8 \mu\text{g/L}$ y $95,5 \mu\text{g/L}$. El Fe tiene concentraciones en sus extractos que, con excepción del extracto a pH inicial de 6,5, superan los $100 \mu\text{g/L}$ de enriquecimiento. Para el Cu el extracto a pH inicial de 6,5 presenta concentraciones inferiores al límite de detección. El resto de extractos presenta enriquecimientos que son mayores cuando el pH inicial está más alejado del pH neutro. Así, el extracto a pH inicial de 2,5 presenta un enriquecimiento $\Delta \approx 4,58 \mu\text{g/L}$ y el extracto a pH inicial de 10 un $\Delta \approx 6,20 \mu\text{g/L}$. El Zn presenta empobrecimiento en todos los extractos en concentraciones

superiores a 100 $\mu\text{g/L}$. El Mo muestra enriquecimiento en todos los extractos alcanzando 1591,7 $\mu\text{g/L}$, la excepción es el ensayo a pH inicial de 5,5 donde muestra empobrecimiento.

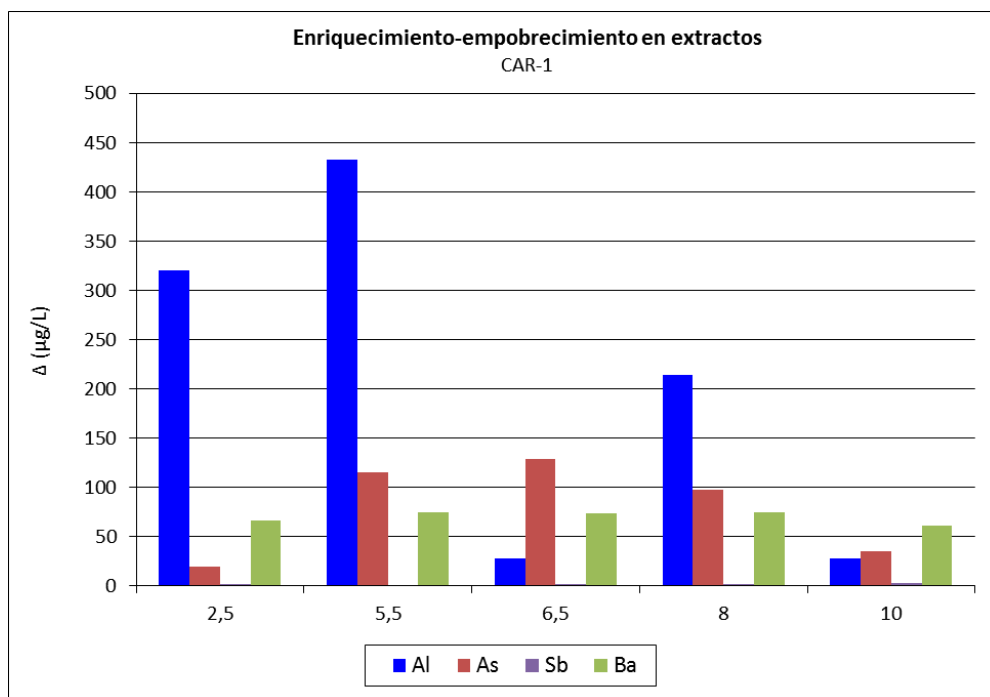


Figura 4. 5. Concentración de elementos tóxicos en los extractos en contacto con CAR-1 ($\mu\text{g/L}$, excepto Ba en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-2}$).

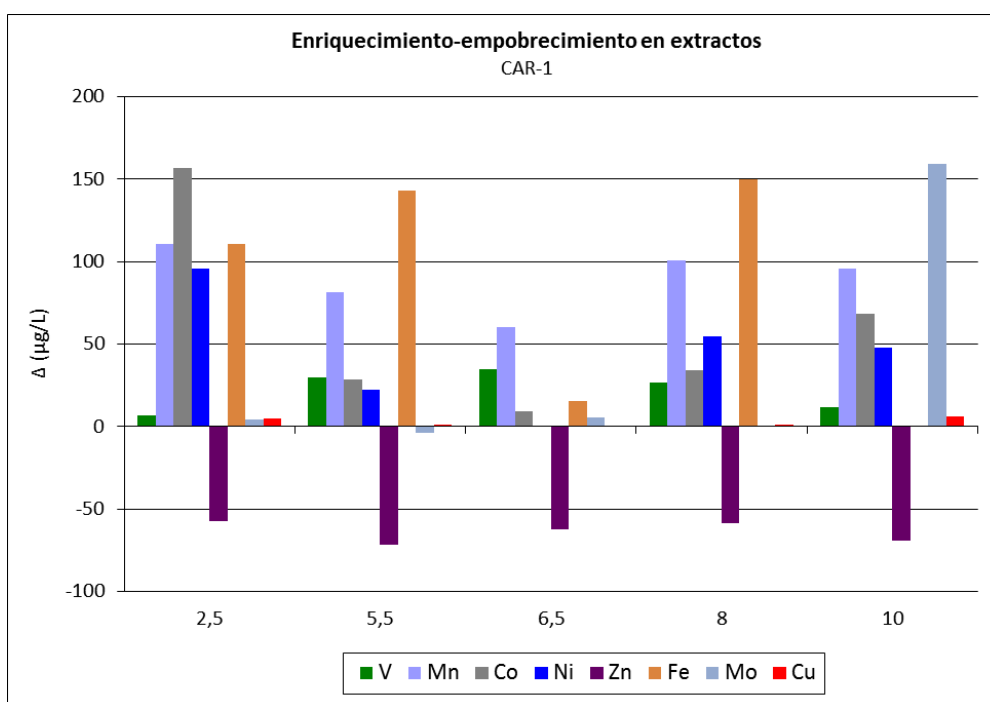


Figura 4. 6. Concentración de elementos tóxico/esenciales en extractos en contacto con CAR-1 ($\mu\text{g/L}$, excepto Mo, en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-1}$).

IV.1.2.1.3. Bentonita dioctaédrica (ARC)

El análisis elemental de los extractos en los experimentos con la bentonita **ARC** (tabla 4.3, figura 4.7) muestra que los elementos potencialmente tóxicos Al, As, Ba y U presentan enriquecimiento mientras que el Pb no presentan movilidad.

El Al presenta enriquecimientos elevados, siendo el extracto a pH inicial de 2,5 el que presenta los valores más altos ($\Delta=2140,35 \mu\text{g/L}$). El As presenta los mayores enriquecimientos en los extractos a pH inicial de 6,5 y 8 (en torno a $40\mu\text{g/L}$). El Ba presenta enriquecimientos muy elevados, alcanzando el máximo a pH inicial 10 ($\Delta\approx 2654 \mu\text{g/L}$). El enriquecimiento en U y Sb en los extractos analizados es muy bajo ($<2 \mu\text{g/L}$). En el caso del Pb todos los extractos (a excepción del extracto a pH de 8) presentan contenidos inferiores al límite de detección.

Los elementos potencialmente tóxico/esenciales (figura 4.8) V, Mn, Fe, Co, Mo y Ni, en general presentan enriquecimientos en los extractos, mientras que el Zn presenta empobrecimiento y el Cr apenas muestra variación.

El V presenta enriquecimientos moderados, alcanzando el máximo en el extracto a pH inicial de 6,5 ($\Delta=10,66 \mu\text{g/L}$). El Mn tiene enriquecimientos en todos los extractos destacando los valores obtenidos en los extremos ácido y básico ($>100 \mu\text{g/L}$). El Fe presenta un enriquecimiento generalizado observándose el máximo a pH inicial de 2,5 ($\Delta\approx 737 \mu\text{g/L}$). Los elementos Co, Ni y Mo muestran su mayor enriquecimiento a pH inicial de 2,5 con valores que oscilan entre $25,3 \mu\text{g/L}$ (Mo) y $92,34 \mu\text{g/L}$ (Co). El Zn presenta empobrecimientos generalizados que excepto en el extracto a pH inicial de 8 superan $85 \mu\text{g/L}$. El Cr prácticamente no muestra variación en los extractos.

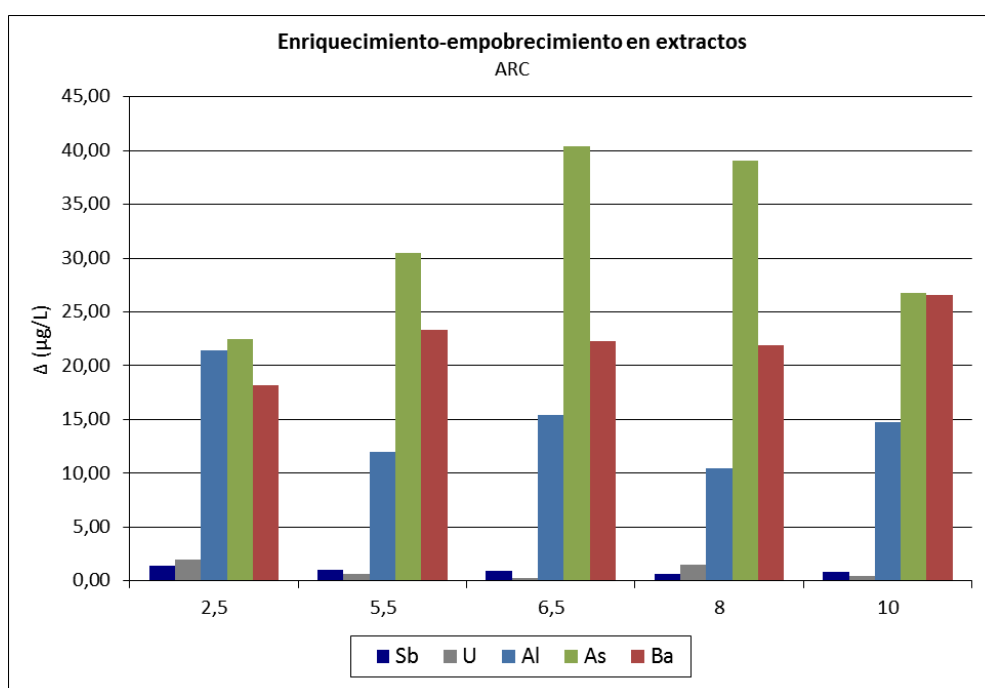


Figura 4. 7. Concentración de elementos tóxicos en extractos en contacto con ARC ($\mu\text{g/L}$, excepto Al y Ba, en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-2}$).

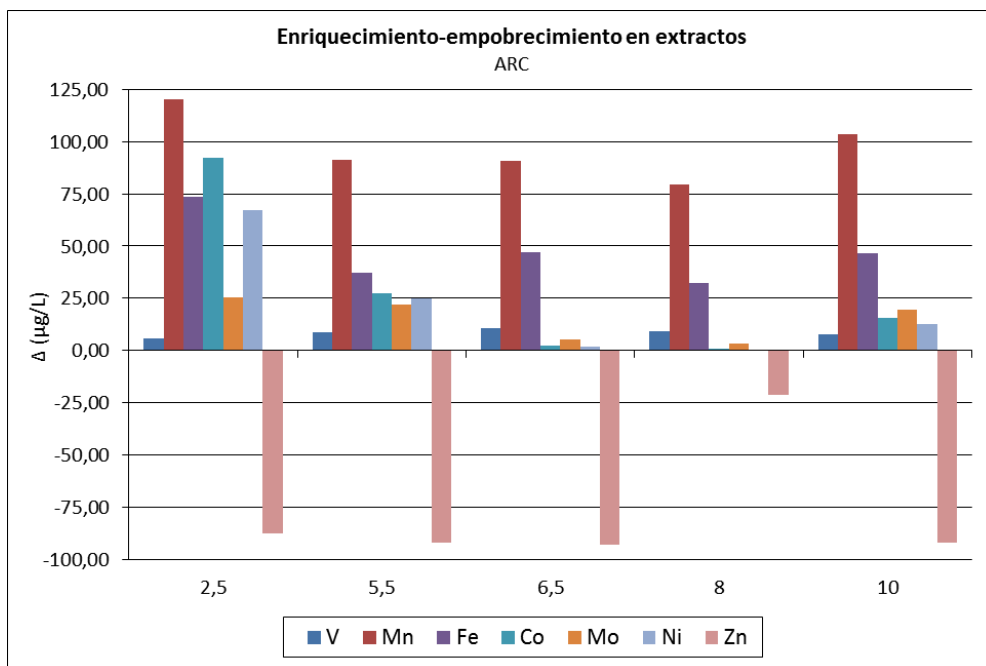


Figura 4. 8. Concentración de elementos tóxico/esenciales en los extractos en contacto con ARC ($\mu\text{g/L}$, excepto Fe, en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-1}$).

IV.1.2.1.4. Bentonita trioctaédrica (YUN-1)

El análisis elemental de los extractos en los experimentos con la bentonita **YUN-1** (tabla 4.4, figura 4.9) muestra un enriquecimiento generalizado en los elementos potencialmente tóxicos Al, As, Ba, y U, y solo parcial en el caso del Pb.

De los elementos potencialmente tóxicos que presentan enriquecimiento, el Al se enriquece mayoritariamente en los extractos a pH inicial de 6,5, 8 y 10 ($\Delta=1735 \mu\text{g/L}$, $\Delta=1766 \mu\text{g/L}$ y $\Delta=1788 \mu\text{g/L}$, respectivamente). El As se presenta en contenidos inferiores a $7 \mu\text{g/L}$, con los mayores enriquecimientos en los extractos a pH ácido. El Ba presenta unos enriquecimientos muy acusados si se compara con otros elementos, especialmente en los extractos a pH inicial de 6.5 ($\Delta \approx 1214 \mu\text{g/L}$) y 8 ($\Delta \approx 1220 \mu\text{g/L}$). El Pb solo se enriquece de forma significativa en el extracto a pH 2,5 ($9,3 \mu\text{g/L}$). El U y Sb presentan valores muy bajos de enriquecimiento con valores inferiores a $2 \mu\text{g/L}$. El extracto a pH inicial 2,5 en el Cd presenta un enriquecimiento de $1,9 \mu\text{g/L}$, mientras que el resto de extractos presentan empobrecimiento que alcanza el máximo a pH 10 ($\Delta=-2,79 \mu\text{g/L}$)

Los elementos potencialmente tóxico/esenciales V, Mn, Fe y Mo (figura 4.10) presentan enriquecimiento, el Cr, permanece constante mientras que Co, Ni, Zn y Cu varían en función del pH considerado.

El V presenta los mayores enriquecimientos en los extractos a pH inicial de 2,5 y 8 ($\Delta=9,04 \mu\text{g/L}$ y $\Delta=9,06 \mu\text{g/L}$ respectivamente). En el Mn destaca el enriquecimiento en el extracto a pH inicial de 8 ($\Delta \approx 51,2 \mu\text{g/L}$) alrededor del doble que en el resto de los ensayos. En cuanto al Fe, el mayor enriquecimiento se observa a pH inicial de 2,5. El Zn presenta empobrecimientos significativos en los extractos a pH inicial básico (hasta $\Delta=-69,6 \mu\text{g/L}$ a pH inicial de 8), mientras que en condiciones ácidas muestra enriquecimiento especialmente a pH inicial de 6,5 ($\Delta=158 \mu\text{g/L}$). El Mo, Cu, Cr y Co presentan enriquecimientos muy bajos ($<5 \mu\text{g/L}$). El Ni solo presenta un enriquecimiento destacado en el extracto a pH inicial de 2,5 ($\Delta=29,7 \mu\text{g/L}$).

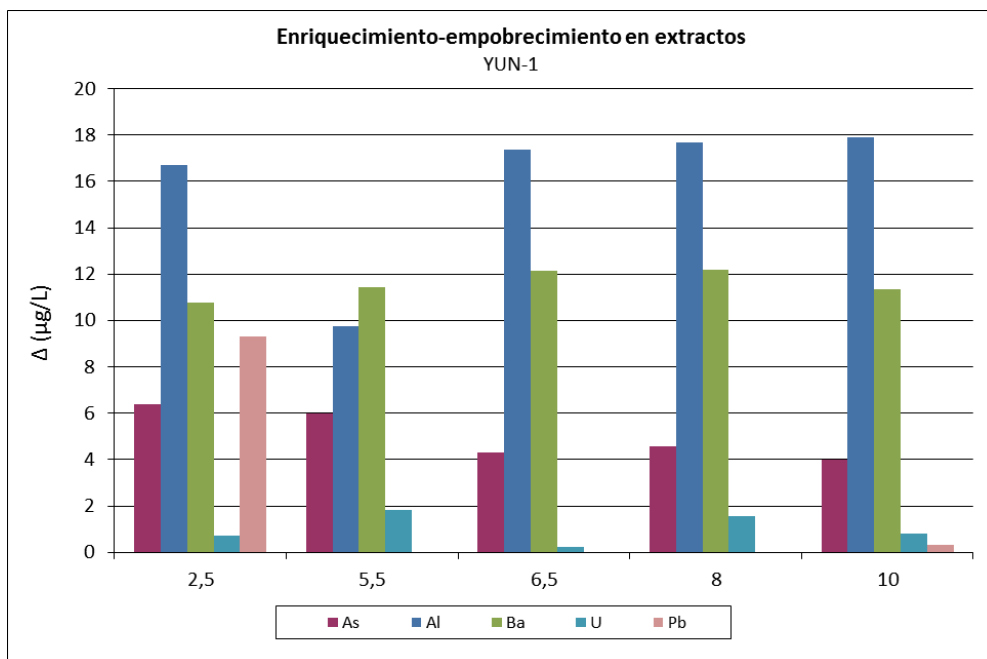


Figura 4. 9. Concentración de elementos tóxicos en los extractos en contacto con YUN-1 (μg/L, excepto Ba y Al en μg/L · 10⁻²).

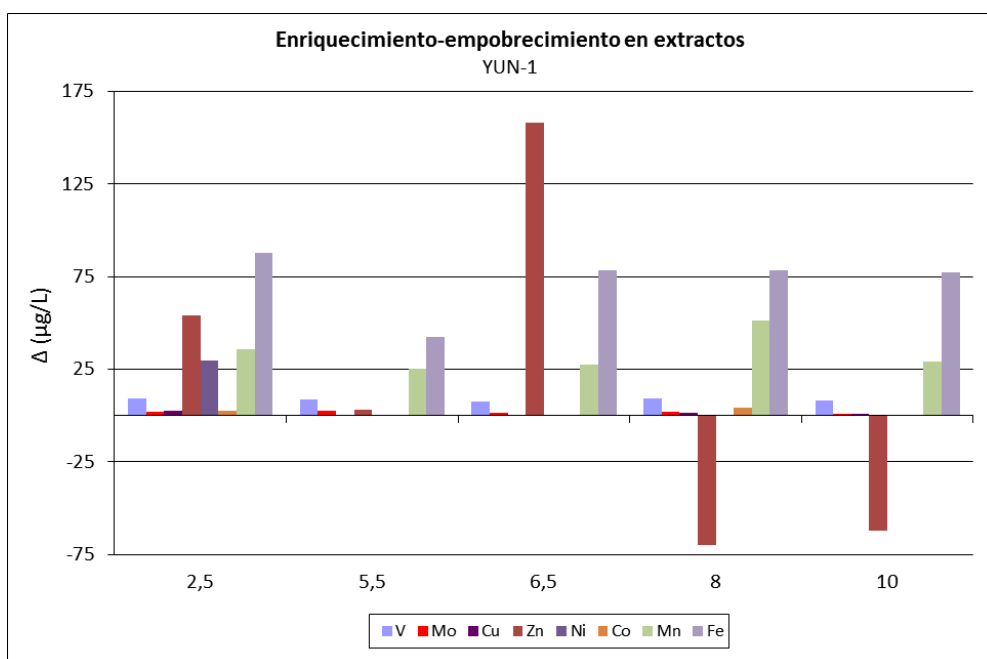


Figura 4. 10. Concentración de elementos tóxico/esenciales en los extractos en contacto con YUN-1 (μg/L, excepto Fe, en μg/L · 10⁻¹).

IV.1.2.1.5. Palygorskita (MAD)

El análisis elemental de los extractos en los experimentos con la arcilla fibrosa **MAD** (tabla 4.5, figura 4.11) indica que se produce un enriquecimiento con carácter general en todos los extractos de los elementos potencialmente tóxicos Al, As y Ba. Los elementos Sb y U presentan enriquecimientos muy bajos que indican muy baja o nula movilidad, y el Pb presenta concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica.

El Ba presenta enriquecimientos generalizados que alcanzan su valor más alto a pH inicial de 8 ($\Delta=2592 \mu\text{g/L}$). El Al se moviliza hacia los extractos a pH básicos o muy ácidos alcanzando el máximo a pH inicial de 2,5 ($\Delta=667 \mu\text{g/L}$), destaca el empobrecimiento observado a pH inicial de 5,5 y 6,5. En el caso del As los enriquecimientos son muy moderados ($<10 \mu\text{g/L}$) observándose el mayor enriquecimiento a pH básico. Por su parte el U presenta enriquecimientos poco significativos ($<2\mu\text{g/L}$).

Los elementos potencialmente tóxico/esenciales (figura 4.12) Mn, Co, Ni, Fe, Mo, Cu y Zn presentan movilidad en los extractos, y el Cr se presenta en concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica. El Mn muestra su mayor enriquecimiento en el rango de pH inicial 5,5 y 6,5 llegando a $808,86 \mu\text{g/L}$. Algo similar sucede con los elementos Co, Ni, Mo y Cu que presentan sus máximos enriquecimientos a pH inicial de 5,5-6,5 con valores significativos próximos o superiores a $200 \mu\text{g/L}$, destacando el enriquecimiento en Mo que alcanza $1964,5 \mu\text{g/L}$. El Fe se presenta en todos los extractos a excepción del extracto a pH de 5,5 y 6,5 donde su concentración se empobrece en los extractos ($\Delta=-39 \mu\text{g/L}$ y $\Delta=-25 \mu\text{g/L}$, respectivamente). El Zn presenta empobrecimientos, que son más destacados a pH inicial ácido ($\Delta\sim-32,8 \mu\text{g/L}$ a pH inicial de 2,5).

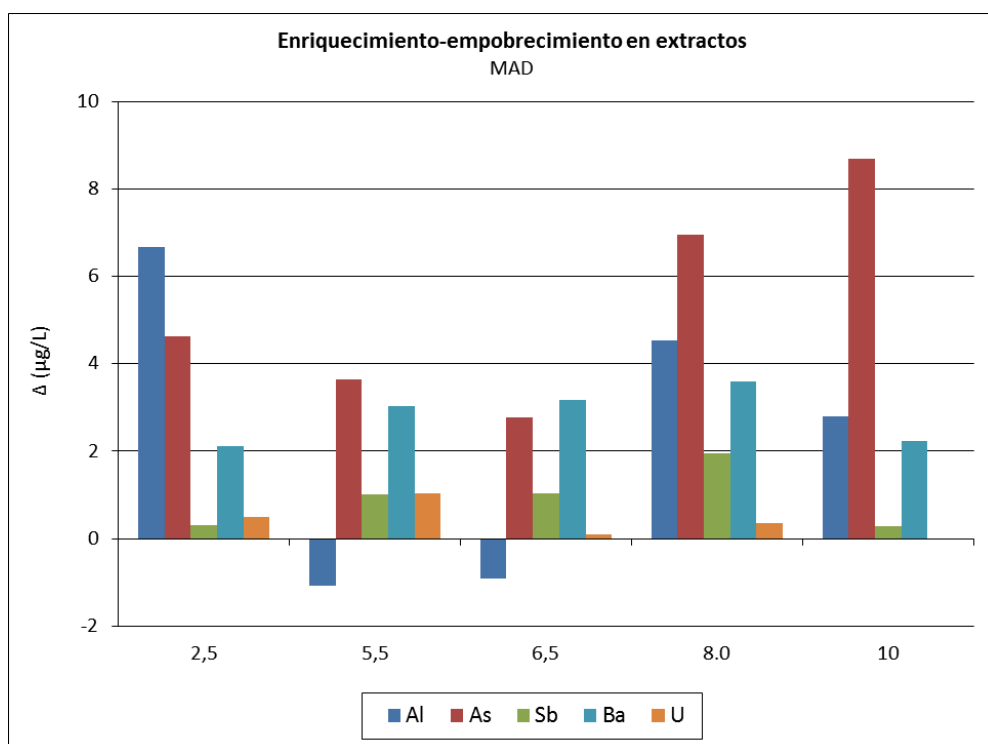


Figura 4. 11. Concentración de elementos tóxicos en los extractos en contacto con MAD ($\mu\text{g/L}$, excepto Al en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-2}$ y Ba en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-3}$).

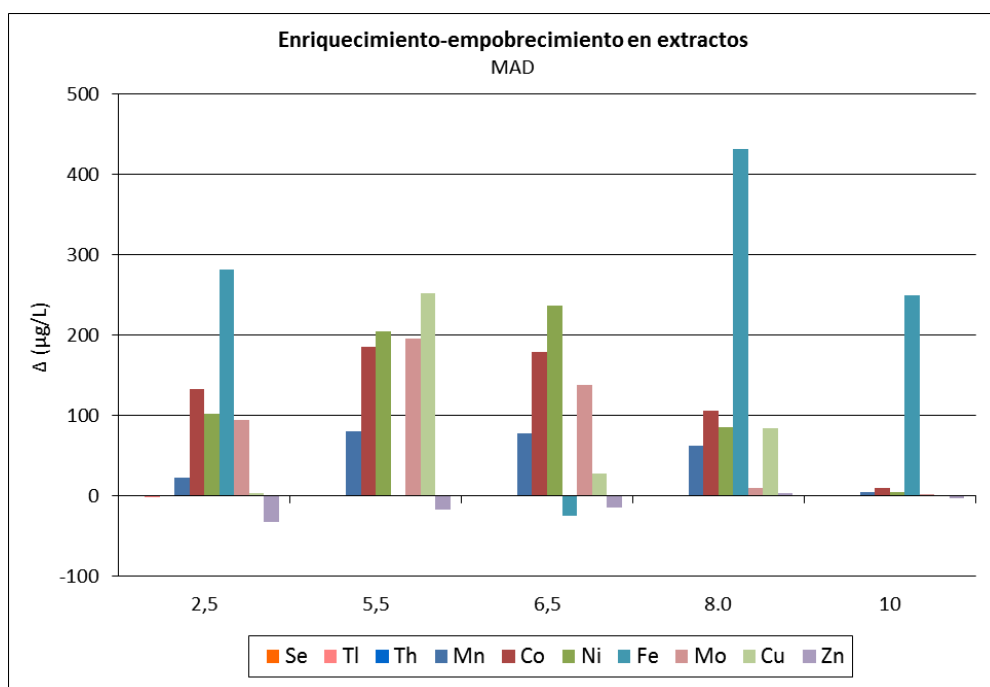


Figura 4. 12. Concentración de elementos tóxico/esenciales en los extractos en contacto con MAD ($\mu\text{g/L}$, excepto Mn y Mo, en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-1}$).

IV.1.2.1.6. *Sepiolita (VIC)*

El análisis elemental de los extractos en los experimentos con la muestra VIC (tabla 4.6, figura 4.13) indica que se produce un enriquecimiento de todos los extractos en los elementos potencialmente tóxicos Al, As y Ba, mientras que el U y Sb presentan unos enriquecimientos muy bajos, y las concentraciones de Pb son inferiores al límite de detección de la técnica.

Los elementos Al y Ba se enriquecen en todos los extractos destacando las concentraciones a pH inicial de 5,5 (118,85 $\mu\text{g/L}$ y 312,8 $\mu\text{g/L}$, respectivamente). El As muestra enriquecimientos moderados relativamente homogéneos (14,15 $\mu\text{g/L}$ -18,5 $\mu\text{g/L}$). El U y Sb apenas presentan movilidad al medio (<3 $\mu\text{g/L}$).

Los elementos potencialmente tóxico/esenciales (figura 4.14) V, Co, Mo, Mn, Fe, Cu y Zn presentan movilidad en los extractos, mientras que los elementos Cr, y Ni se presentan en concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica.

Los elementos V, Co, Cu y Mn presentan enriquecimientos moderados a bajos (< 10 $\mu\text{g/L}$). El Mo presenta enriquecimientos muy irregulares observándose los mayores enriquecimientos a pH inicial de 5,5 y 8 (> 100 $\mu\text{g/L}$). El Fe presenta una gran heterogeneidad en los extractos mostrando en general enriquecimiento pero también empobrecimiento a pH inicial de 10. El resto, se enriquecen, observándose el mayor valor de enriquecimiento a pH inicial de 8 ($\Delta \approx 36,4 \mu\text{g/L}$). En el caso del Zn, se produce empobrecimiento de este elemento en todos los extractos, destacando el descenso de concentración en el extracto a pH inicial de 6,5.

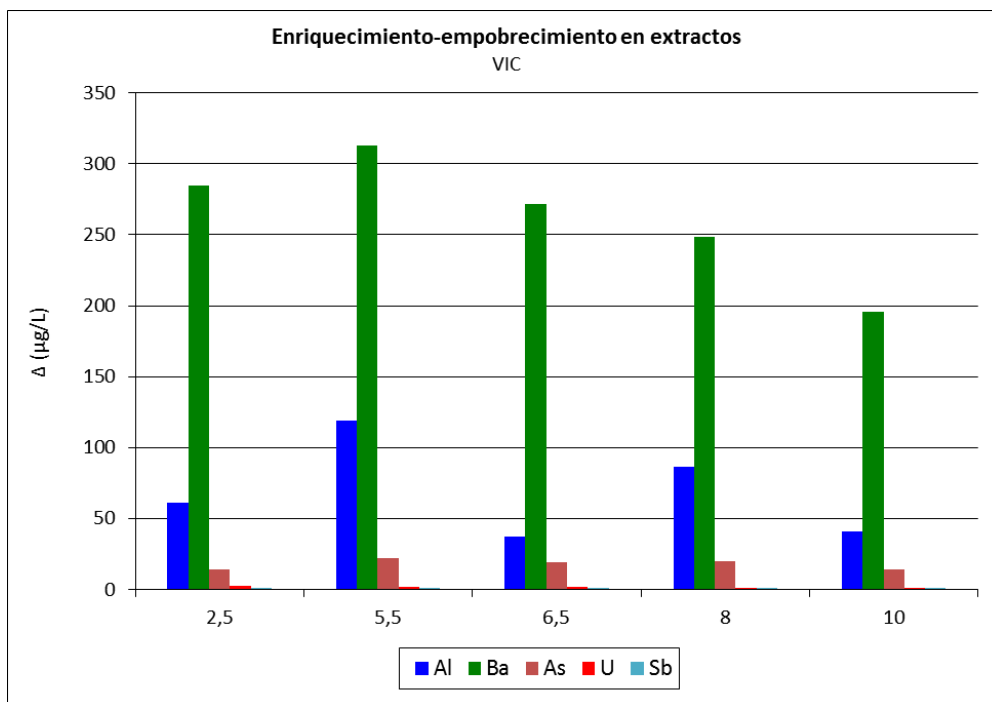


Figura 4. 13. Concentración de elementos tóxicos en los extractos en contacto con VIC (µg/L).

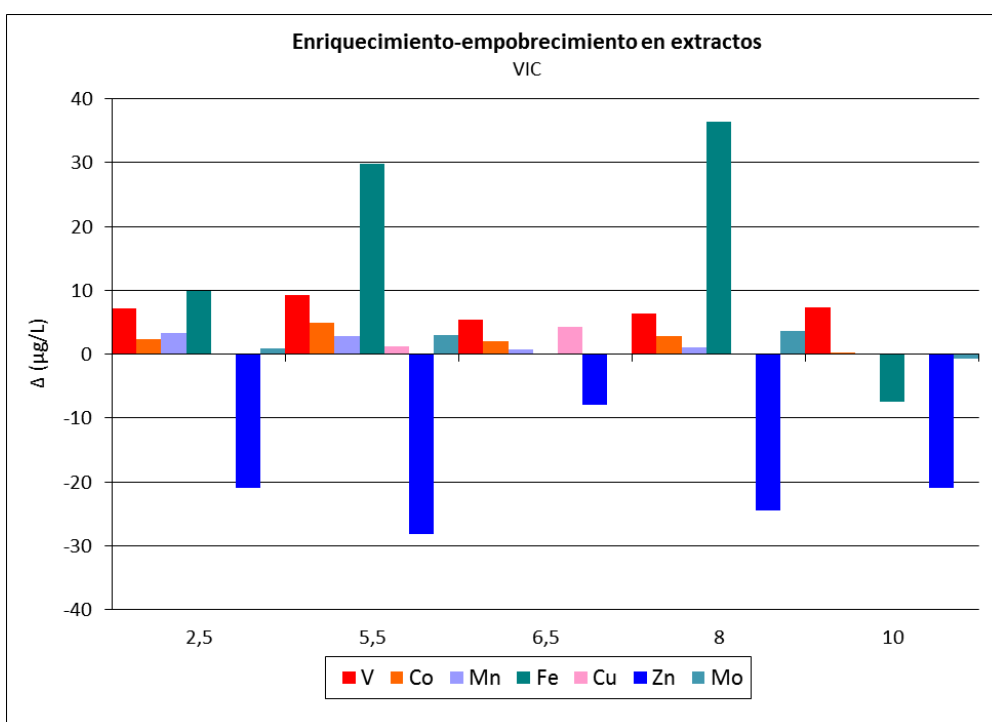


Figura 4. 14. Concentración de elementos tóxico/esenciales en los extractos en contacto con VIC (µg/L, excepto Fe, en µg/L · 10⁻¹).

Tabla 4. 1. Enriquecimiento/empobrecimiento (en µg/L, salvo Na, en mg/L) de los extractos de BAI-1 en función del pH inicial.

pH	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
2,5	93,58	0,99	-	56,30	33,90	691,80	626,90	52,59
5,5	623,58	1,10	-	62,00	1066,00	1111,80	792,90	56,49
6,5	170,58	0,49	-	139,50	22,00	953,80	777,90	45,59
8	675,58	1,12	8,14	115,50	1147,00	995,80	545,90	74,89
10	278,58	1,57	-	126,50	262,00	261,80	218,90	27,39

pH	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
2,5	9,60	3,02	63,19	4,40	149,35	-	2,17	-213,00
5,5	30,50	2,07	138,79	3,50	145,35	-	3,17	704,00
6,5	12,20	1,99	1060,79	2,70	152,35	-	5,64	-81,00
8	16,80	1,98	292,79	2,70	184,35	-	4,70	-741,00
10	8,00	3,74	20,59	4,70	137,35	-	1,99	695,00

Tabla 4. 2. Enriquecimiento/empobrecimiento (en µg/L, salvo Na, en mg/L) de los extractos de CAR-1 en función del pH inicial.

pH	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
2,5	320,41	6,97	-	110,50	111,00	156,80	95,50	4,58
5,5	433,41	30,00	-	81,50	143,00	28,30	22,20	1,25
6,5	27,61	34,80	-	60,50	15,20	9,49	0,00	0,00
8	214,41	26,40	-	100,50	150,00	34,20	54,90	1,16
10	27,61	11,60	-	95,90	0,00	68,40	47,70	6,20

pH	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
2,5	-57,10	19,50	44,70	1,77	6649,90	-	-	-760,00
5,5	-71,60	115,80	-40,00	0,98	7501,90	-	0,34	-47,00
6,5	-62,20	128,80	54,70	1,87	7386,90	-	-	-530,00
8	-58,80	97,30	4,70	1,49	7473,90	-	0,37	-1856,00
10	-69,40	35,60	1591,70	2,55	6117,90	-	0,23	114,00

Tabla 4. 3. Enriquecimiento/empobrecimiento (en µg/L, salvo Na, en mg/L) de los extractos de ARC en función del pH inicial.

pH	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
2,5	2140,35	5,86	-	120,50	737,0	92,34	67,00	7,93
5,5	1199,35	8,52	1,32	91,50	373,0	27,34	24,80	0,80
6,5	1545,35	10,66	-	90,60	470,0	2,48	1,80	0,41
8	1045,35	9,25	-	79,60	321,0	0,73	-	-
10	1479,35	7,78	-	103,50	467,0	15,74	12,50	1,07

pH	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
2,5	-87,40	22,43	25,30	1,42	1819,90	-	1,98	-311,00
5,5	-92,20	30,53	22,20	1,00	2335,90	-	0,63	-79,00
6,5	-93,20	40,43	5,18	0,88	2229,90	-	0,28	9,00
8	-21,30	39,03	3,41	0,61	2187,90	10,30	1,45	-256,00
10	-92,20	26,73	19,60	0,87	2653,90	-	0,42	85,00

Tabla 4. 4. Enriquecimiento/empobrecimiento (en µg/L, salvo Na, en mg/L) de los extractos de YUN-1 en función del pH inicial.

pH	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
2,5	1669,30	9,04	0,07	36,00	877,00	2,67	29,68	2,67
5,5	976,30	8,60	-	25,50	425,00	-	-0,22	-
6,5	1735,30	7,87	-	27,80	787,00	-	-0,22	-
8	1766,30	9,06	0,51	51,20	785,00	4,05	-0,22	1,69
10	1788,30	8,28	0,71	29,10	773,00	0,06	-0,22	1,10

pH	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
2,5	54,00	6,37	2,03	0,99	1075,90	9,30	0,71	-695,00
5,5	3,30	5,98	2,75	-	1144,90	-	1,82	-455,00
6,5	158,00	4,33	1,70	-	1213,90	-	0,23	97,00
8	-69,60	4,57	1,98	0,09	1219,90	-	1,55	-1139,00
10	-62,20	3,98	0,88	0,04	1136,90	0,31	0,82	-382,00

Tabla 4. 5. Enriquecimiento/empobrecimiento (en µg/L, salvo Na, en mg/L) de los extractos de MAD en función del pH inicial.

pH	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
2,5	667,00	10,93	-	230,86	282,20	132,80	102,90	4,20
5,5	-107,90	8,42	-	808,86	-39,00	185,80	204,90	252,80
6,5	-91,70	2,18	-	773,86	-25,00	178,80	236,90	28,10
8	453,00	16,83	-	619,86	431,20	105,80	86,10	84,50
10	279,00	21,93	-	54,26	249,20	10,50	4,33	-

pH	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
2,5	-32,80	4,63	947,50	0,31	2120,99	-	0,49	354,00
5,5	-17,00	3,64	1964,50	1,02	3034,99	-	1,03	290,00
6,5	-14,00	2,76	1380,50	1,03	3180,99	-	0,09	726,00
8	4,00	6,94	99,50	1,96	3591,99	-	0,35	-84,00
10	-3,00	8,68	19,90	0,28	2234,99	-	-	928,00

Tabla 4. 6. Enriquecimiento/empobrecimiento (en µg/L, salvo Na, en mg/L) de los extractos de VIC en función del pH inicial.

pH	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
2,5	61,45	7,21	-	3,35	9,90	2,43	-	-
5,5	118,85	9,30	-	2,78	29,90	4,93	-	1,17
6,5	37,45	5,39	-	0,81	-	2,00	-	4,25
8	86,55	6,32	-	1,02	36,40	2,90	-	-
10	40,85	7,27	-	-	-7,47	0,28	-	-

pH	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
2,5	-21,00	14,45	9,77	0,31	284,80	-	2,26	-497,00
5,5	-28,10	21,85	111,07	0,70	312,80	-	1,74	-236,00
6,5	-8,00	18,85	11,17	1,09	271,80	-	1,77	-273,00
8	-24,50	19,85	118,07	0,37	248,80	-	1,41	-294,00
10	-21,00	14,15	57,67	0,26	195,80	-	1,41	-1024,00

IV.1.2.2. Conductividad y pH

La tabla 4.7 recoge los resultados de pH y conductividad de los extractos separados tras los ensayos con distintas arcillas y distinto pH inicial.

Tabla 4. 7. Resultados de pH y conductividad en los extractos de los ensayos a distinto pH inicial.

pH Conductividad (mS/cm)			pH Conductividad (mS/cm)		
BAI-1			CAR-1		
pH 2,5	7,5	29,8	pH 2,5	7,6	29,2
pH 5,5	7,5	30,6	pH 5,5	7,7	28,8
pH 6,5	7,3	28,9	pH 6,5	7,7	30,7
pH 8	7,3	28,5	pH 8	7,6	29,7
pH 10	7,3	27,5	pH 10	7,8	30,2
ARC			YUN-1		
pH 2,5	7,5	27,8	pH 2,5	7,5	32,6
pH 5,5	7,5	28,1	pH 5,5	7,4	32,4
pH 6,5	7,5	28,6	pH 6,5	7,5	30,3
pH 8	7,5	31,6	pH 8	7,6	29,7
pH 10	7,6	28,7	pH 10	7,9	28,7
MAD			VIC		
pH 2,5	7,6	32,8	pH 2,5	7,7	33,2
pH 5,5	7,5	33,3	pH 5,5	7,9	34,9
pH 6,5	7,5	34,3	pH 6,5	7,8	35
pH 8	7,6	31	pH 8	7,7	32
pH 10	7,6	35,1	pH 10	7,8	32,1

En los ensayos con la arcilla común BAI-1 los valores de pH se encuentran entre 7,3 y 7,5, y las conductividades medidas se sitúan entre 27,5 mS/cm y 30,6 mS/cm siendo las de los ensayos a pH inicial ácido las más altas. La otra arcilla común CAR-1 presenta valores de pH entre 7,6-7,8 y las conductividades varían entre 28,8 mS/cm y 30,2 mS/cm.

Para la bentonita dioctaédrica ARC los valores de pH medidos se encuentran entre 7,5 y 7,6 con conductividades que se sitúan entre 27,8 mS/cm y 31,6 mS/cm, siendo los ensayos a pH inicial básico los que presentan las conductividades más altas. Los ensayos con la bentonita trioctaédrica YUN-1 presentan todos valores de pH entre 7,4-7,9. Las conductividades varían entre 28,7 mS/cm y 32,6 mS/cm, encontrando para los ensayos de pH inicial más ácidos las mayores conductividades.

Los pH de los extractos de la arcilla palygorskítica MAD presentan valores situados entre 7,5 y 7,6, y las conductividades se sitúan entre 31 mS/cm y 35,1 mS/cm. En los extractos de la sepiolita VIC, el pH medido se encuentra entre 7,7 y 7,9, y Las conductividades se sitúan entre 32 mS/cm y 34,9 mS/cm, con los mayores valores medidos en los extractos a pH inicial ácido.

Estos resultados indican que las arcillas en contacto con el agua ejercen un efecto tamponador que tiene lugar en un periodo de tiempo muy corto. Por lo tanto el empleo de aguas ácidas o alcalinas salvo que se renueven continuamente van a sufrir un proceso de neutralización por el material arcilloso.

IV.1.3. Caracterización de los sólidos

IV.1.3.1. Arcilla Común BAI-1

IV.1.3.1.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET

Las muestras de arcilla común BAI-1 tratadas con los distintos pH iniciales presentan un ligero descenso (tabla 4.8) en el porcentaje de filosilicatos, cuarzo, calcita y plagioclasas con respecto a la muestra inicial sin tratar (figura 4.15). Destaca la presencia de otros minerales ausentes en la muestra inicial, como halita (9-12%) y yeso ($\leq 1\%$).

La tabla 4.9 recoge los valores de superficie específica BET inicial y medidos tras los ensayos. Se obtiene un mayor valor de superficie específica en la muestra tratada a pH 6.5. Además para las muestras tratadas a pH 2,5, 5,5, 6,5 y 8 no hay apenas diferencia de resultados con el inicial (como mucho $5 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabla 4. 8. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra BAI-1.

	F	Q	Ca	Do	Pl	Fk	Ha	Pi	Y	SUMA
Inicial	67	10	10	4	4	2		2		100
2.5	59	9	8	4	4	2	12	2	1	100
5.5	58	9	8	4	3	2	14	2	Id	100
6.5	62	9	8	4	3	2	9	2	Id	100
8.0	57	9	9	5	4	2	11	2	Id	100
10	61	9	8	4	3	2	11	2	Id	100

Leyenda. F= Filosilicatos; Q= Cuarzo; Ca= Calcita; Do= Dolomita; Pl= Plagioclasa; Fk= Feldespato Potásico; Ha= Halita; Pi= Pirita; Y= Yeso.

Tabla 4. 9. Valores de superficie específica BET para la muestra BAI-1.

BAI-1	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$
Inicial	29
pH 2,5	27
pH 5,5	27
pH 6,5	31
pH 8,0	25
pH 10	22

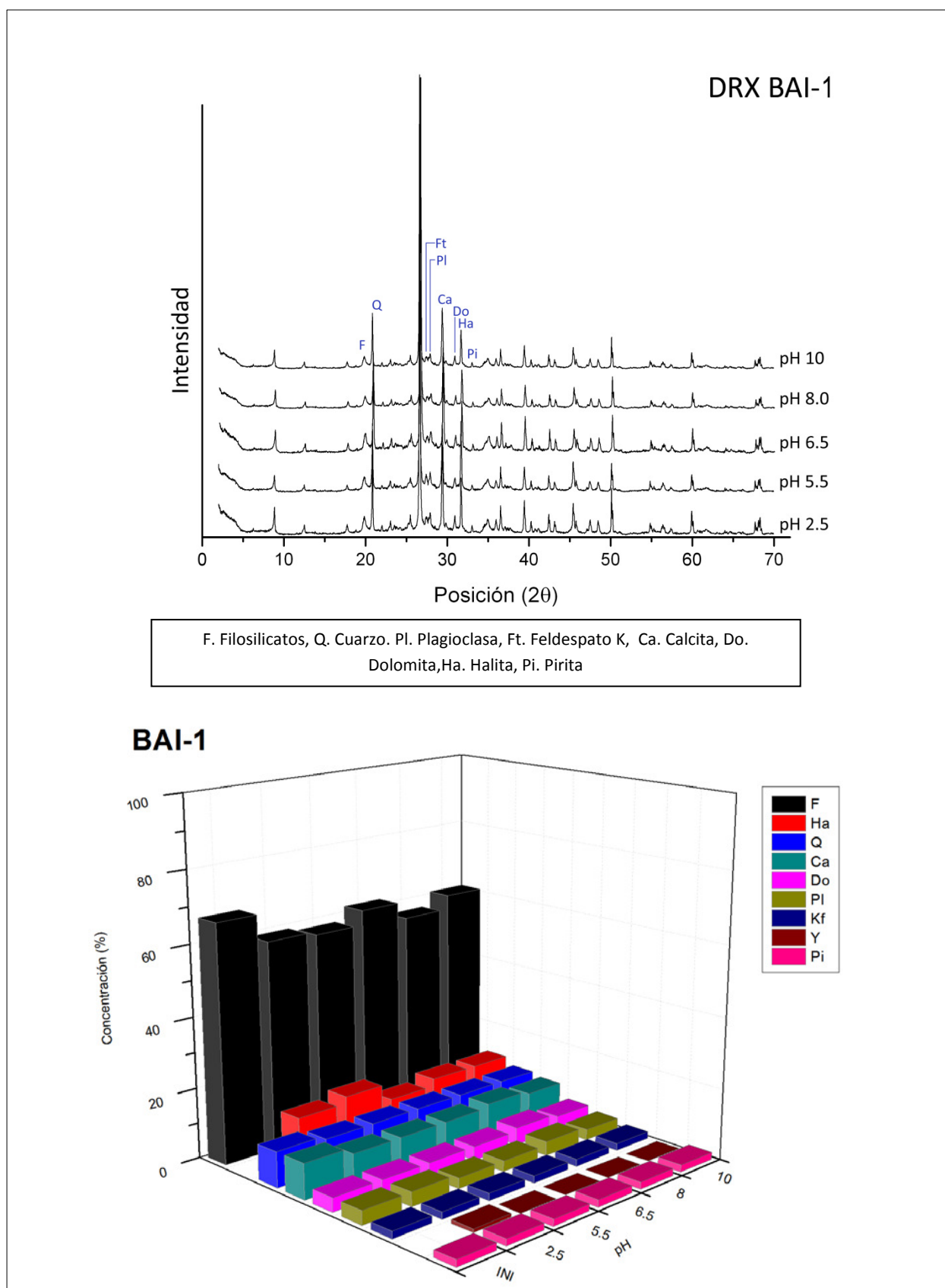


Figura 4. 15. A) Comparativa de diagramas de rayos X de BAI-1 a distinto pH inicial. B) Mineralogía total de la muestra BAI-1 inicial y en ensayos con distinto pH inicial.

IV.1.3.1.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla

La tabla 4.10 muestra los resultados del análisis de difracción de rayos X de la fracción arcilla de la muestra BAI-1 inicial y tras la experimentación a distintos pH iniciales.

Tabla 4. 10. Mineralogía de la fracción arcillosa (en porcentaje) para la muestra BAI-1.

	Sm	Ill	K	Total
Inicial	73	22	5	100
pH 2,5	57	38	5	100
pH 5,5	60	35	5	100
pH 6,5	62	33	5	100
pH 8,0	52	44	4	100
pH 10	56	41	3	100

Leyenda. Sm= Esmeclita; Ill= Illita; K= Caolinita.

Si se analiza la distribución mineralógica de arcillas en los ensayos BAI-1 con respecto al inicial (tabla 4.10), se observa que se produce un descenso del porcentaje de esmeclita que tiende a ser más acusado a pH básico (52% a pH inicial 8). El porcentaje de caolinita se mantiene a pH ácido y presenta menores porcentajes a pH básico (3-4%). En el caso de la illita, se produce el fenómeno contrario, ya que el porcentaje aumenta en todos los experimentos respecto al inicial (22%) situándose en valores de 33%-44% y siendo el fenómeno más acusado a pH básico. La figura 4.16 indica que hay algunas variaciones en la posición y anchura de la reflexión 001 de la illita con respecto a la inicial, lo que sugiere el desarrollo de un interestratificado, destacable especialmente a pH inicial de 10.

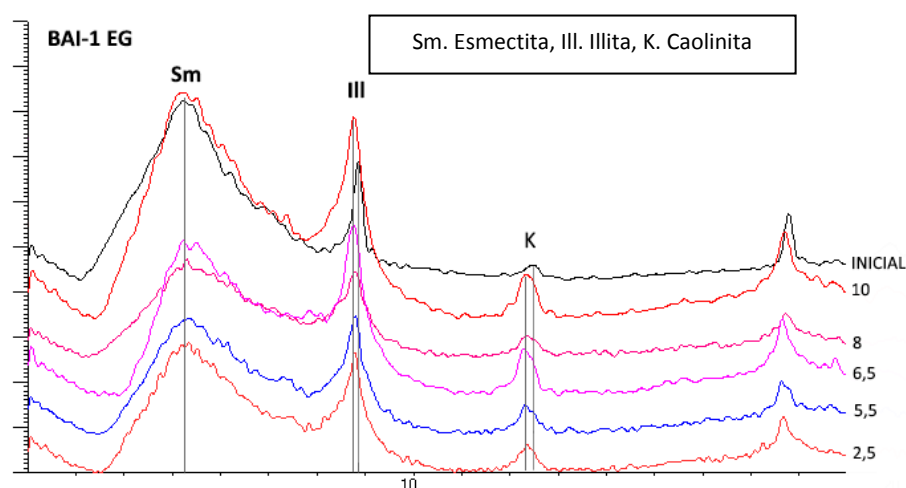


Figura 4. 16. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras BAI-1 inicial y ensayadas.

IV.1.3.1.3. Análisis de elementos mayores del sólido

En la tabla 4.11 se recogen los resultados del análisis químico de elementos mayores para los ensayos a distinto pH de la muestra BAI-1.

Tabla 4. 11. Análisis de elementos mayores para la muestra BAI-1 (en porcentaje w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	41,40	9,30	3,81	19,33	0,46	0,03	1,72	2,29	0,09	0,31	21,26
pH 2,5	49,85	11,00	4,03	8,15	0,62	<0,02	2,44	1,50	0,06	4,38	17,92
pH 5,5	49,49	10,78	4,09	7,98	0,62	<0,02	2,39	1,46	0,06	4,81	18,28
pH 6,5	52,06	11,54	4,35	8,38	0,65	<0,02	2,55	1,54	0,07	3,06	15,79
pH 8,0	51,18	11,05	4,40	8,05	0,64	<0,02	2,43	1,49	0,07	3,76	16,93
pH 10	51,28	11,22	4,03	8,37	0,65	<0,02	2,51	1,52	0,07	3,57	16,78

Las muestras BAI-1 ensayadas (figura 4.17) presentan mayores contenidos que la inicial a excepción de CaO, MnO, MgO, P₂O₅ y pérdida por calcinación (ppc) donde se produce una disminución. El Na₂O destaca por su aumento respecto al valor inicial, este fenómeno es más acusado si las aguas iniciales empleadas son ácidas que si las aguas son básicas. La pérdida por calcinación decrece en los ensayos especialmente en aquellos realizados a pH inicial básico o casi neutro.

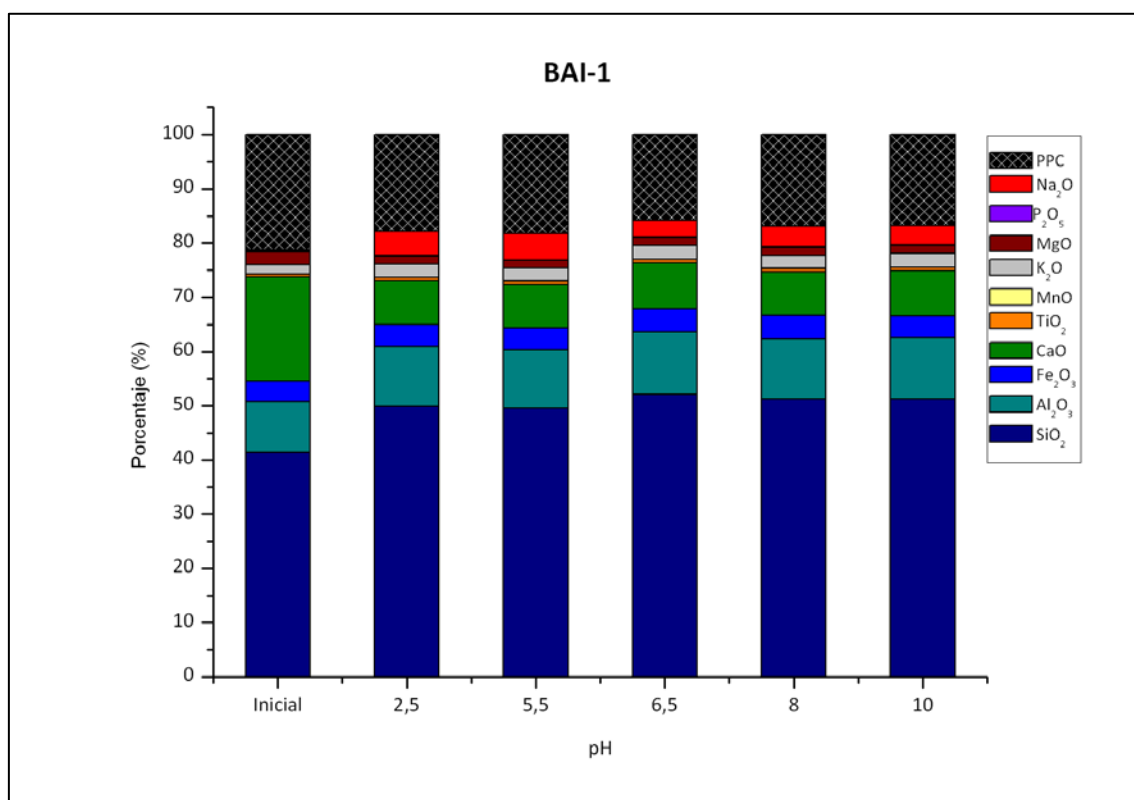


Figura 4. 17. Análisis de elementos mayores de la muestra BAI-1 inicial y tratada a distintos pH iniciales.

IV.1.3.2. Arcilla Común CAR-1

IV.1.3.2.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET

Las muestras de arcilla común CAR-1 (tabla 4.12, figura 4.18) muestran un descenso en el porcentaje de minerales especialmente acusado en los filosilicatos. Destaca la presencia de halita (6-10%) ausente en la muestra inicial.

La tabla 4.13 recoge los resultados obtenidos en el análisis de superficie específica BET para cada una de las muestras CAR-1 experimentadas. Se obtiene un mayor valor de superficie específica en la muestra tratada a pH inicial de 6,5. El resto de muestras presentan diferencias poco destacables con respecto a la superficie específica inicial. La menor superficie específica encontrada es la de la muestra tratada a pH inicial de 5,5 (40 m²/g) mientras que las muestras a pH básico presentan la misma superficie (45-46 m²/g).

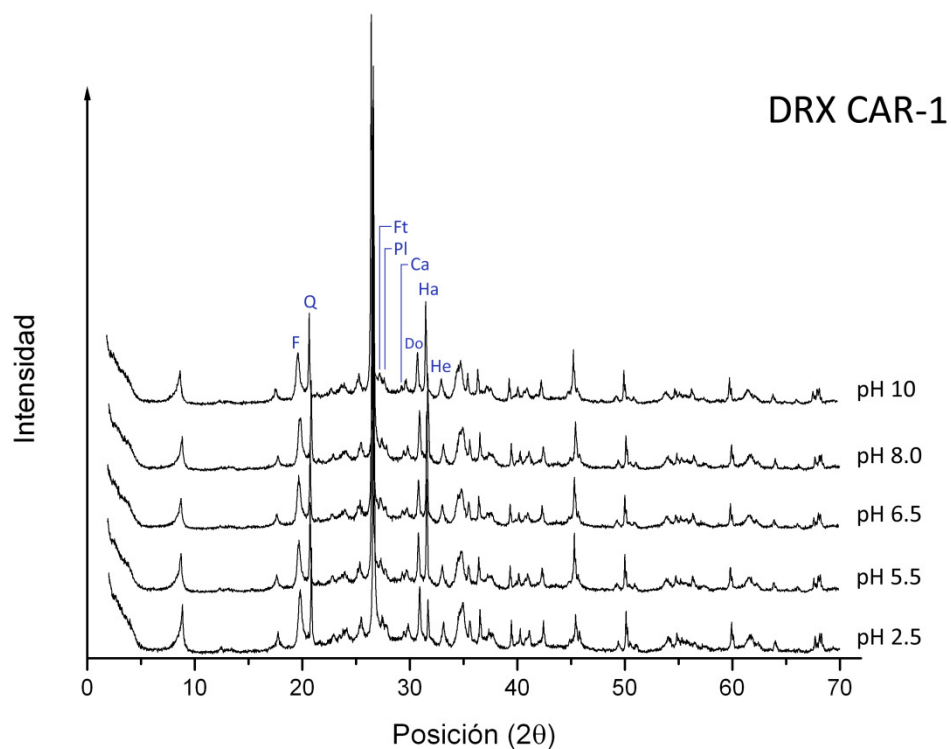
Tabla 4. 12. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra CAR-1.

	F	Q	Ca	Do	Pl	Fk	Ha	He	SUMA
Inicial	79	6	2	5	1	2		5	100
2,5	76	5	1	5	1	1	6	5	100
5,5	72	5	1	5	1	1	10	5	100
6,5	72	5	1	5	1	1	10	5	100
8,0	73	5	1	5	1	1	9	5	100
10	73	5	1	5	1	1	9	5	100

Leyenda. F= Filosilicatos; Q= Cuarzo; Ca= Calcita; Do= Dolomita; Pl= Plagioclasa; Fk= Feldespato Potásico; Ha= Halita; He= Hematites.

Tabla 4. 13. Valores de superficie específica BET para la muestra CAR-1.

CAR-1	S _{BET} (m ² /g)
Inicial	48
pH 2,5	43
pH 5,5	40
pH 6,5	48
pH 8,0	46
pH 10	45



F. Filosilicatos, Q. Cuarzo. Pl. Plagioclasa, Ft. Feldespato K, Ca. Calcita, Do. Dolomita. He. Hematites, Ha. Halita

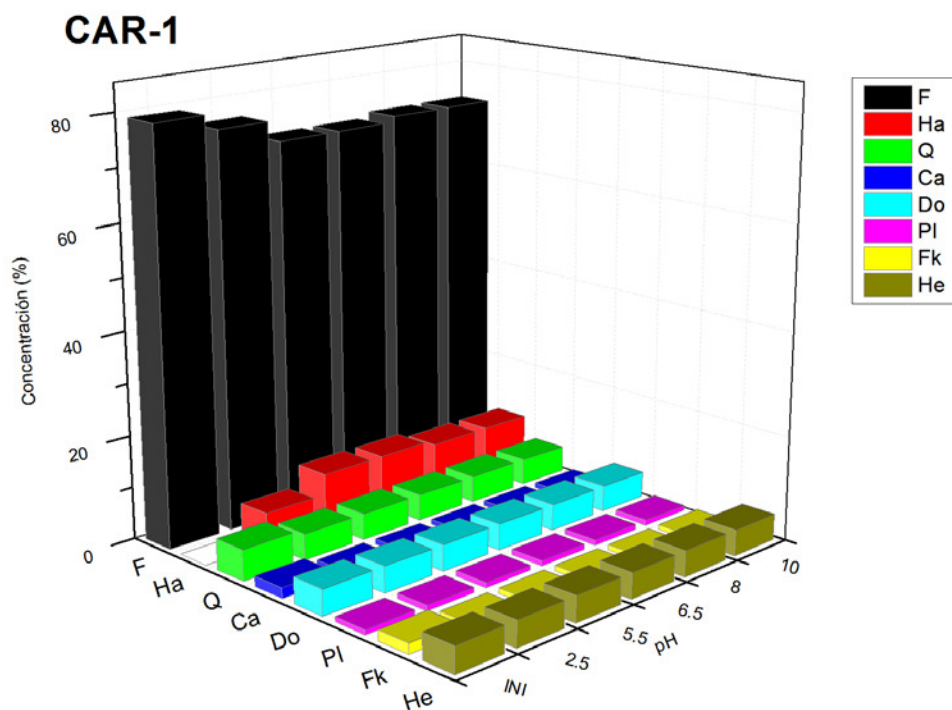


Figura 4. 18. A) Comparativa de diagramas de rayos X de CAR-1 a distintos pH iniciales. B) Mineralogía total de la muestra CAR inicial y en ensayos con distinto pH inicial.

IV.1.3.2.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla

La tabla 4.14 reúne los resultados del análisis de difracción de rayos X de la fracción arcilla de la muestra CAR-1 inicial y tras la experimentación a distintos pH iniciales.

Tabla 4. 14. Mineralogía de la fracción arcillosa (en porcentaje) para la muestra CAR-1.

	Sm	Ill	K	Total
Inicial	5	91	4	100
pH 2,5	5	94	1	100
pH 5,5	Id	100	Id	100
pH 6,5	Id	100	Id	100
pH 8,0	Id	100	Id	100
pH 10	Id	100		100

Leyenda. Sm= Esmeclita; Ill= Illita; K= Caolinita.

En la distribución mineralógica de arcillas para las muestras ensayadas CAR-1 (tabla 4.14), se observa una disminución del porcentaje de esmeclita en todos los ensayos (indicios) excepto a pH 2,5 donde se mantiene igual que el inicial. Se produce también un descenso del porcentaje de caolinita que aparece como indicios en los ensayos a pH 5,5, 6,5 y 8. El porcentaje de illita, por tanto aumenta ligeramente a pH inicial de 2,5 y es del 100% en el resto de experimentos. En la figura 4.19 no se observan variaciones significativas en los agregados orientados solvatados por etilenglicol con respecto a la muestra inicial.

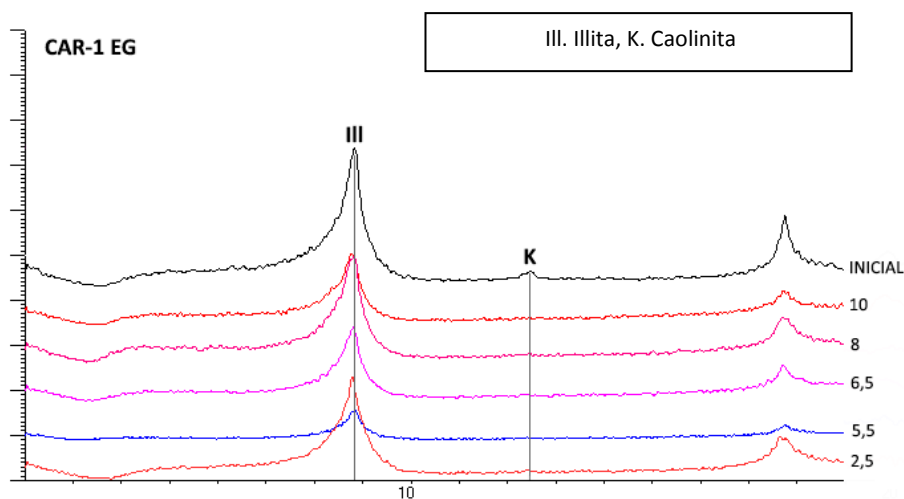


Figura 4. 19. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras CAR-1 inicial y ensayadas.

IV.1.3.2.3. Análisis de elementos mayores del sólido

En la tabla 4.15 se recogen los resultados del análisis químico de elementos mayores para los ensayos a distinto pH de la muestra CAR-1.

Tabla 4. 15. Análisis de elementos mayores para la muestra CAR-1 (en porcentaje w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	53,66	18,22	7,71	2,49	0,84	0,10	5,68	3,09	0,11	0,26	7,84
pH 2,5	52,34	17,43	7,59	2,13	0,80	0,10	5,32	2,85	0,13	1,77	9,54
pH 5,5	50,24	16,76	7,15	2,05	0,77	0,09	5,09	2,72	0,12	3,63	11,37
pH 6,5	50,46	16,60	7,23	2,02	0,75	0,09	5,04	2,77	0,12	3,60	11,30
pH 8,0	50,84	16,91	7,30	2,11	0,77	0,09	5,13	2,77	0,12	3,30	10,65
pH 10	50,53	16,76	7,55	2,00	0,76	0,09	5,06	2,73	0,12	3,44	10,93

Las muestras CAR-1 (figura 4.20) presentan contenidos inferiores a los iniciales en todos los elementos mayoritarios, a excepción de P₂O₅, Na₂O y ppc, cuya tendencia es la contraria. Destaca que el contenido en Na₂O y ppc es claramente superior en todos los experimentos.

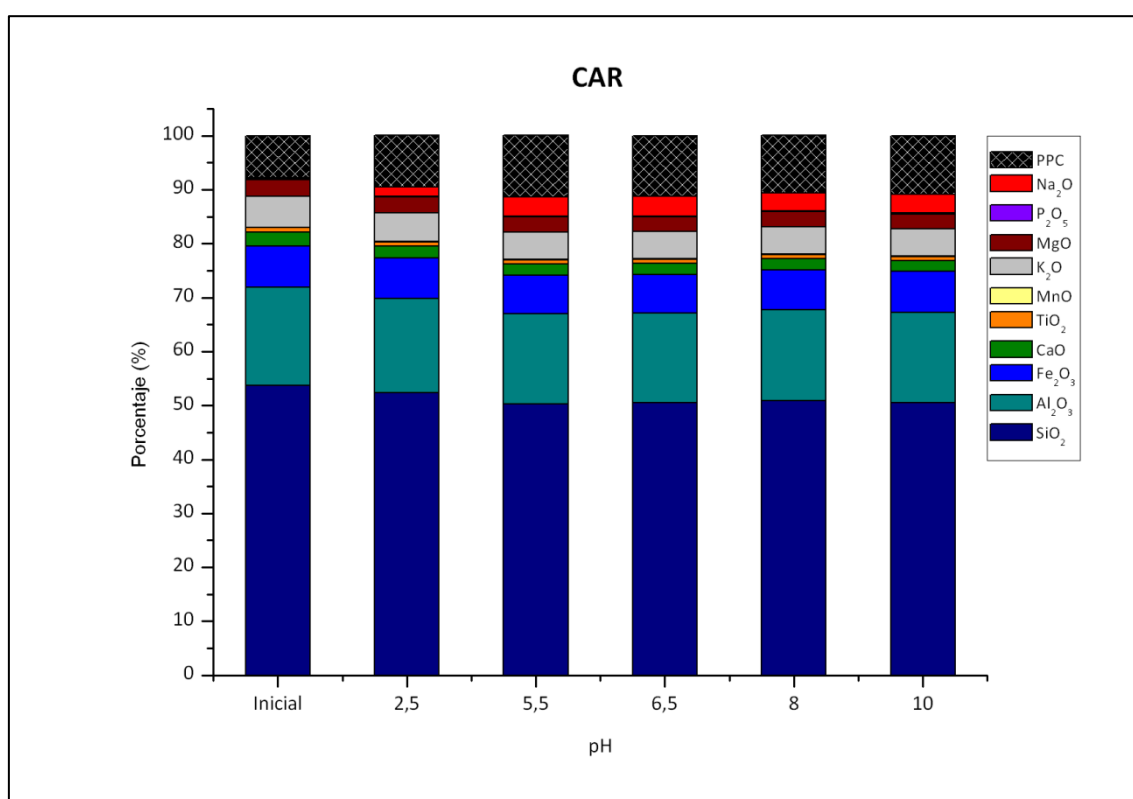


Figura 4. 20. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR inicial y tratada a distintos pH iniciales.

IV.1.3.3. Bentonita dioctaédrica ARC

IV.1.3.3.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET

En las muestras de bentonita dioctaédrica ARC (tabla 4.16, figura 4.21), se observa un descenso en el contenido de filosilicatos y plagioclasa, como resultado de la presencia en las muestras ensayadas de halita (8-12%). Además, la reflexión 001 de la esmectita se ha desplazado desde 14,15 Å hasta aproximadamente 12,70 Å debido a la entrada de sodio en el espacio interlamilar.

La tabla 4.17 recoge los valores de superficie específica BET de la muestra inicial y tras los ensayos. Se observa un aumento de superficie específica conforme aumenta el pH inicial del ensayo hasta pH 5.5. A pH inicial de 6.5 la superficie desciende a 79 m²/g mientras que al seguir aumentado el pH inicial ésta varía entre 84 m²/g (pH 8) y 80 m²/g (pH 10).

Tabla 4. 16. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra ARC.

	F	Q	Ca	Do	Pl	Ha	SUMA
Inicial	86	2			12		100
2,5	85	2	Id	Id	4	9	100
5,5	84	3	Id	Id	5	8	100
6,5	85	2	Id	Id	5	8	100
8,0	83	3	Id	Id	4	10	100
10	82	2	Id	Id	4	12	100

Leyenda. F= Filosilicatos; Q= Cuarzo; Ca= Calcita;
Do= Dolomita; Pl= Plagioclasa; Ha= Halita.

Tabla 4. 17. Valores de superficie específica BET para la muestra ARC.

ARC	S _{BET} (m ² /g)
Inicial	67
pH 2,5	82
pH 5,5	86
pH 6,5	79
pH 8,0	84
pH 10	80

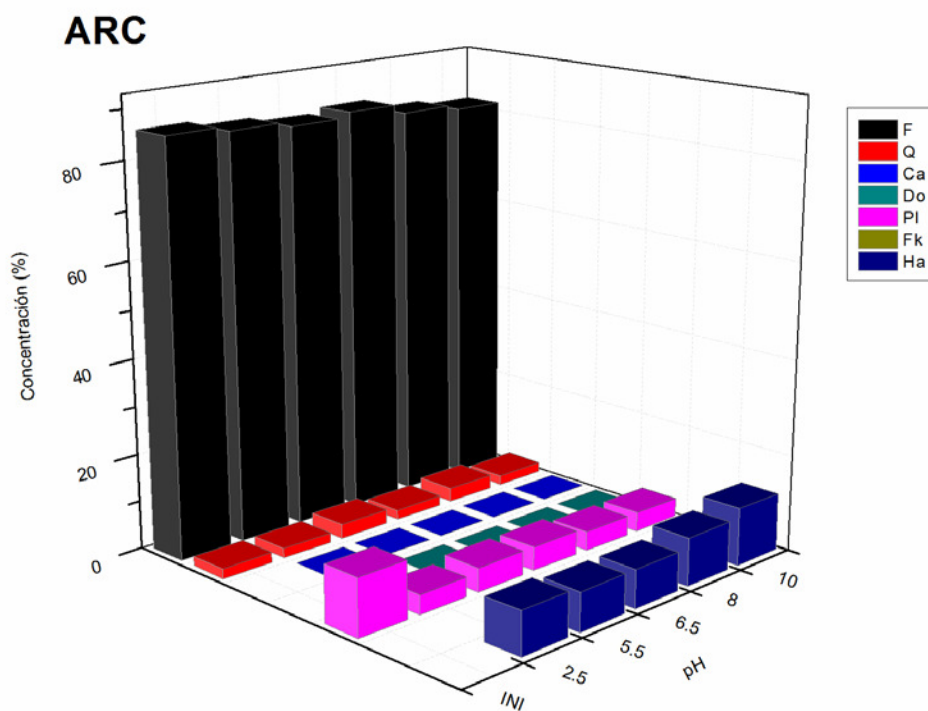
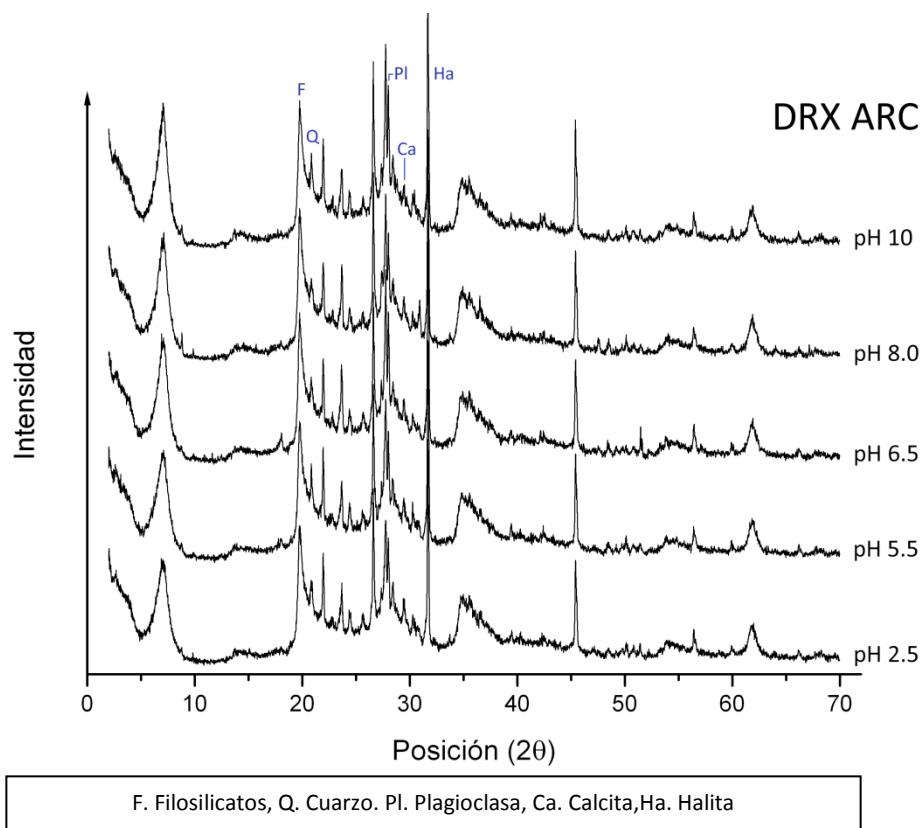


Figura 4. 21. A) Comparativa de diagramas de rayos X de ARC a distintos pH iniciales. B) Mineralogía total de la muestra ARC inicial y en ensayos con distinto pH inicial.

IV.1.3.3.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla

La tabla 4.18 recoge los resultados del análisis de difracción de rayos X de la fracción arcilla de la muestra ARC inicial y tras la experimentación a distintos pH iniciales.

Tabla 4. 18. Mineralogía de la fracción arcillosa (en porcentaje) para la muestra ARC

	Sm	Ill	Total
Inicial	100		100
pH 2,5	100	Id	100
pH 5,5	100	Id	100
pH 6,5	100	Id	100
pH 8,0	100	Id	100
pH 10	100	Id	100

Leyenda. Sm= Esmeclita; Ill= Illita;
K= Caolinita

En las muestras ensayadas ARC (figura 4.22) no se produce descenso de esmeclita ya que es el único mineral de la arcilla presente en la fracción arcillosa (si bien hay indicios de Illita y caolinita). La figura 4.20 muestra un ligero desplazamiento hacia ángulos más bajos del pico de la esmeclita en los diagramas solvatados con etilenglicol, al comparar con el diagrama de etilenglicol de la muestra inicial.

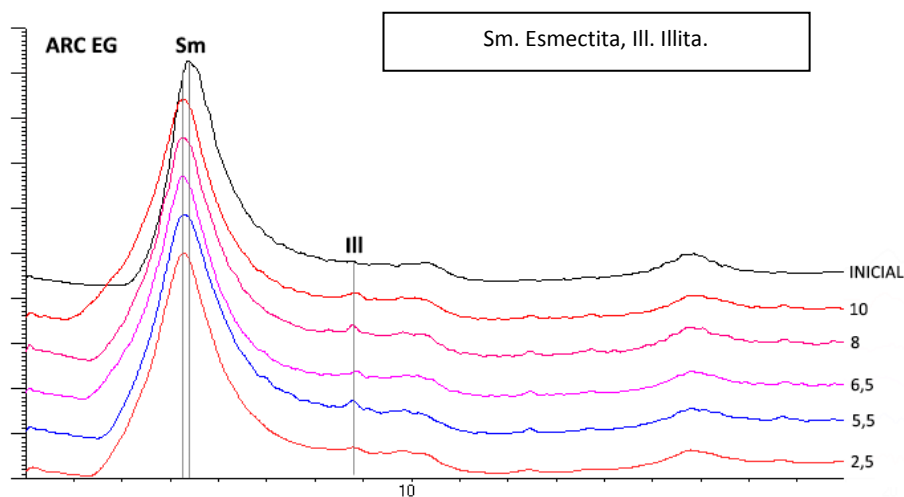


Figura 4. 22. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras ARC inicial y ensayadas.

IV.1.3.3.3. Análisis de elementos mayores del sólido

En la tabla 4.19 se recogen los resultados del análisis químico de elementos mayores para los ensayos a distinto pH inicial de la muestra ARC.

Tabla 4. 19. Análisis de elementos mayores para la muestra ARC (en porcentaje w/w).

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
<i>Inicial</i>	55,70	16,28	3,94	2,11	0,30	0,03	1,60	4,63	<0,05	1,34	14,02
<i>pH 2,5</i>	52,69	15,11	3,76	1,90	0,28	0,03	1,35	3,90	<0,05	4,49	16,44
<i>pH 5,5</i>	52,27	14,94	3,58	1,87	0,27	0,03	1,34	3,81	<0,05	4,81	17,03
<i>pH 6,5</i>	52,39	14,97	3,51	1,89	0,28	0,03	1,36	3,79	<0,05	4,78	16,97
<i>pH 8,0</i>	52,58	15,15	3,50	2,05	0,29	0,03	1,36	3,75	<0,05	4,81	16,43
<i>pH 10</i>	52,73	15,22	3,57	2,00	0,29	0,03	1,39	3,72	<0,05	4,78	16,21

En comparación con la muestra inicial, las muestras ARC ensayadas (figura 4.23) presentan menores contenidos en todos los elementos mayores a excepción de MnO, Na₂O, P₂O₅ y ppc. Destaca el incremento en Na₂O y en ppc que justifican las variaciones en el resto de los elementos mayores.

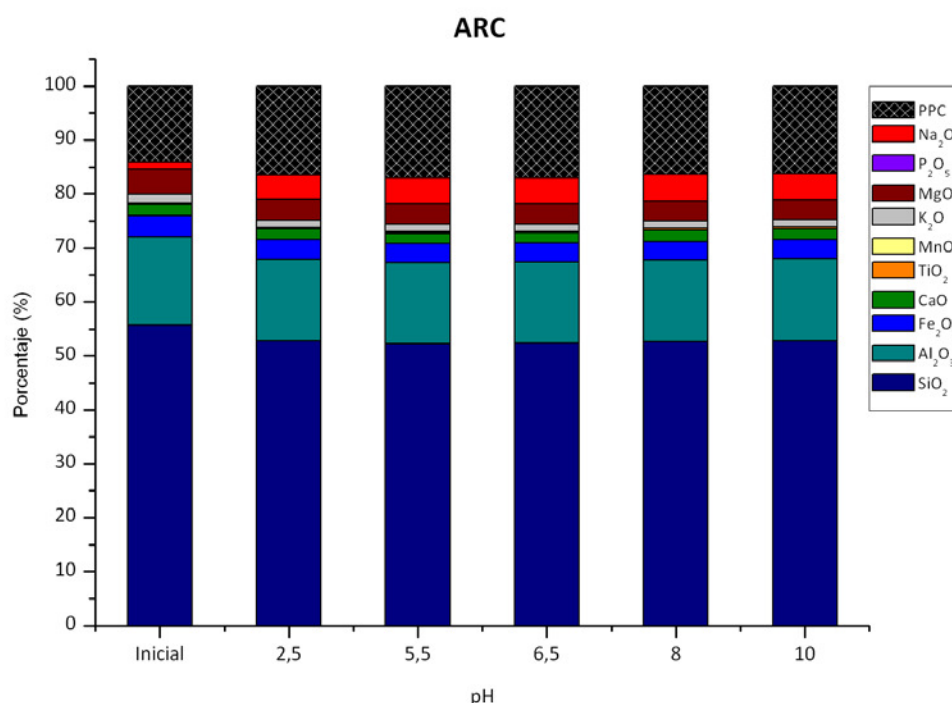


Figura 4. 23. Análisis de elementos mayores de la muestra ARC inicial y tratada a distintos pH iniciales.

IV.1.3.4. Bentonita trioctaédrica YUN-1

IV.1.3.4.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET

Las muestras de bentonita trioctaédrica YUN-1 experimentadas (tabla 4.20, figura 4.24), presentan una disminución en el contenido de filosilicatos como resultado de la formación de halita (11-15%). Además, la reflexión 001 de la esmectita muestra un desplazamiento desde 14,74 Å hasta aproximadamente 12,50 Å -12,80 Å debido a la entrada de sodio en el espacio interlaminar.

La tabla 4.21 recoge los resultados obtenidos en el análisis de superficie específica BET para cada una de las muestras YUN-1 experimentadas. Se produce un descenso de superficie específica muy acusado independientemente del pH usado (pérdida de en torno a 20 m²/g) lo que sugiere un efecto provocado por la precipitación de sales. No obstante, a pH inicial de 10 la superficie específica es algo mayor a la del resto de los ensayos (125 m²/g).

Tabla 4. 20. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra YUN-1.

	F	Q	Pl	Fk	Ha	SUMA
Inicial	96	3	<1	<1		100
pH 2,5	81	2	1	2	13	100
pH 5,5	80	2	1	2	15	100
pH 6,5	80	2	2	3	13	100
pH 8,0	84	2	1	2	11	100
pH 10	84	2	1	2	10	100

Leyenda. F= Filosilicatos; Q= Cuarzo; Pl= Plagioclasa;
Fk= Feldespato Potásico; Ha= Halita.

Tabla 4. 21. Valores de superficie específica BET para la muestra YUN-1.

YUN-1	S _{BET} (m ² /g)
Inicial	145
pH 2,5	121
pH 5,5	122
pH 6,5	120
pH 8,0	119
pH 10	125

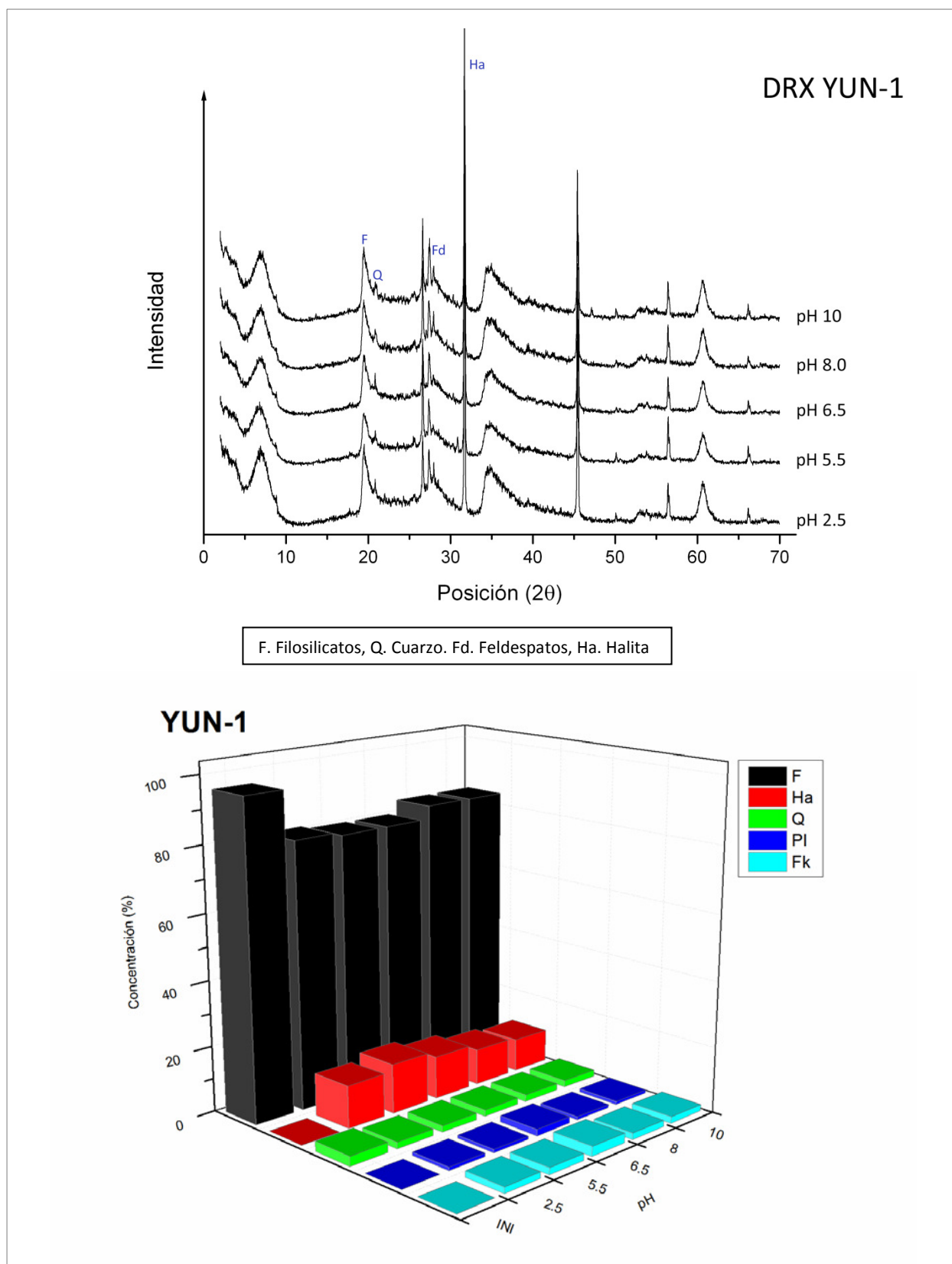


Figura 4. 24. A) Comparativa de diagramas de rayos X de YUN-1 a distintos pH iniciales. B) Mineralogía de la muestra YUN-1 inicial y de los ensayos a distinto pH inicial.

IV.1.3.4.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla

La tabla 4.22 reúne los resultados del análisis de difracción de rayos X de la fracción arcilla de la muestra YUN-1 inicial y tras la experimentación a distintos pH iniciales.

Tabla 4. 22. Mineralogía de la fracción arcillosa (en porcentaje) para la muestra YUN-1.

	Sm	Ill	K	Total
Inicial	94	6		96
pH 2,5	87	13	Id	81
pH 5,5	86	14	Id	80
pH 6,5	86	14		80
pH 8,0	86	14		83,5
pH 10	88	12	Id	84,5

Leyenda. Sm= Esmeclita; Ill= Illita; K= Caolinita

Las muestras YUN-1 (tabla 4.22) presentan en los ensayos porcentajes entre el 86%-88% de esmeclita, algo menores que el porcentaje inicial (94%). Por el contrario la illita presenta porcentajes entre 12-14% lo que significa un aumento con respecto al porcentaje inicial (6%). Además se observan indicios de caolinita a pH inicial de 2,5, 5,5 y 10. La figura 4.25 muestra un ligero desplazamiento del pico de esmeclita en el diagrama solvatado por etilenglicol, respecto a la posición inicial. También se observa mayor agudeza del pico de la illita.

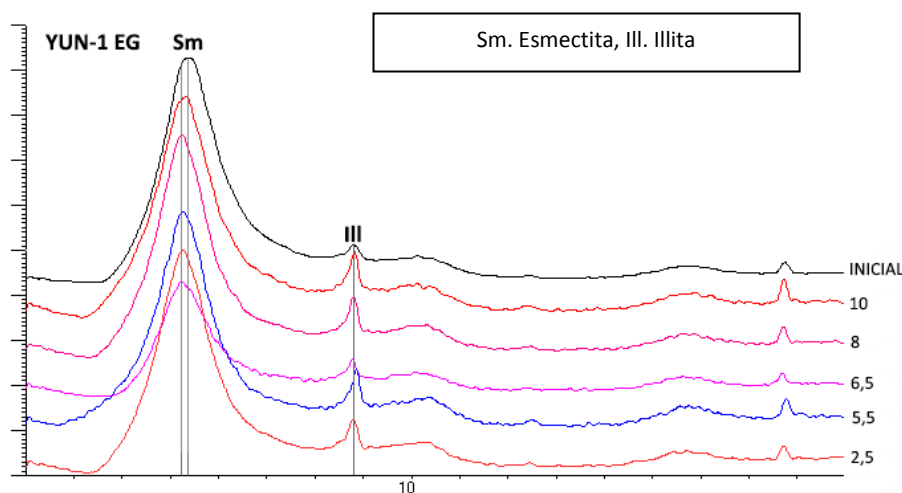


Figura 4. 25. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras YUN-1 inicial y ensayadas.

IV.1.3.4.3. Análisis de elementos mayores del sólido

En la tabla 4.23 se recogen los resultados del análisis químico de elementos mayores para los ensayos a distinto pH de la muestra YUN-1.

Tabla 4. 23. Análisis de elementos mayores para la muestra YUN-1 (en porcentaje w/w)

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
M. Inicial	51,08	5,54	1,89	0,97	0,31	0,06	1,09	22,53	<0,05	0,97	17,90
pH 2,5	46,06	4,92	1,56	0,56	0,27	0,04	0,93	20,05	<0,05	5,46	20,13
pH 5,5	43,84	4,68	1,48	0,63	0,26	0,04	0,89	19,02	<0,05	6,68	22,43
pH 6,5	44,26	4,71	1,50	0,59	0,26	0,04	0,89	19,37	<0,05	6,64	21,70
pH 8,0	44,88	4,81	1,55	0,64	0,27	0,04	0,91	19,63	<0,05	6,15	21,10
pH 10	45,66	4,88	1,57	0,58	0,28	0,04	0,92	19,95	<0,05	5,48	20,61

Las muestras YUN-1 (figura 4.26) presentan contenidos en elementos mayores más bajos que la inicial con la excepción de Na₂O y la ppc que se incrementan.

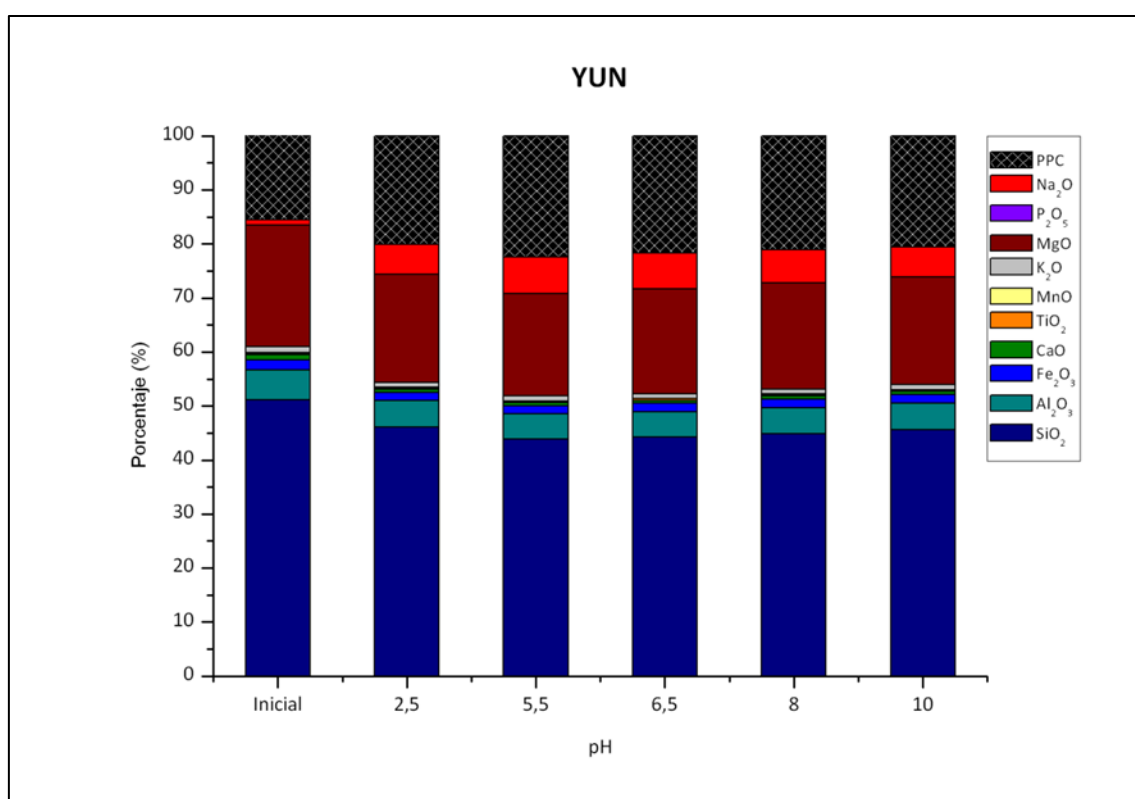


Figura 4. 26. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-1 inicial y tratada a distintos pH iniciales

IV.1.3.5. Palygorskita MAD

IV.1.3.5.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET

Las muestras de arcilla palygorskítica MAD ensayadas (tabla 4.24, figura 4.27) presentan una disminución en el contenido de filosilicatos, cuarzo, plagioclasa y calcita, como resultado de la formación de halita (10-11%).

La tabla 4.25 recoge los resultados obtenidos en el análisis de superficie específica BET para cada una de las muestras MAD experimentadas. Se produce un descenso de superficie específica respecto a la inicial (123 m²/g) en todos los experimentos excepto a pH 5,5, donde la superficie aumenta (130 m²/g). Los descensos más destacados ocurren a pH por encima de 6,5, con una pérdida de 14-18 m²/g

Tabla 4. 24. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra MAD

	F	Q	Ca	Pl	Ha	He	SUMA
Inicial	81	10	2	7		Id	100
2,5	80	5	1	3	10	1	100
5,5	80	5	1	3	10	1	100
6,5	79	5	1	3	11	1	100
8,0	80	5	1	3	10	1	100
10	79	5	1	4	10	1	100

Leyenda. F= Filosilicatos; Q= Cuarzo; Ca= Calcita;
Pl= Plagioclasa; Ha= Halita; He= Hematites.

Tabla 4. 25. Valores de superficie específica BET para la muestra MAD

MAD	S _{BET} (m ² /g)
Inicial	123
pH 2,5	114
pH 5,5	130
pH 6,5	107
pH 8,0	109
pH 10	105

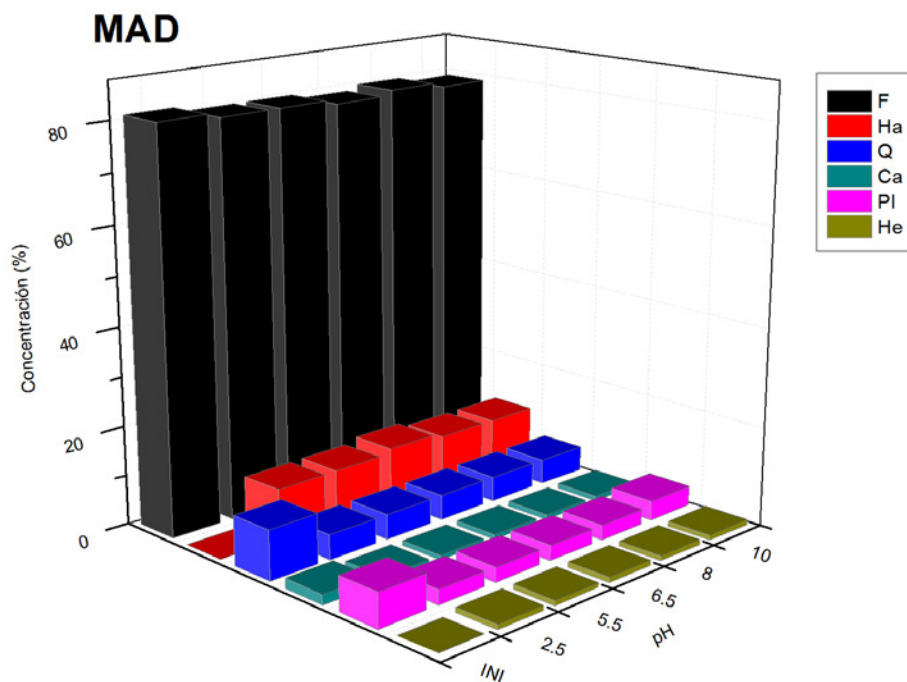
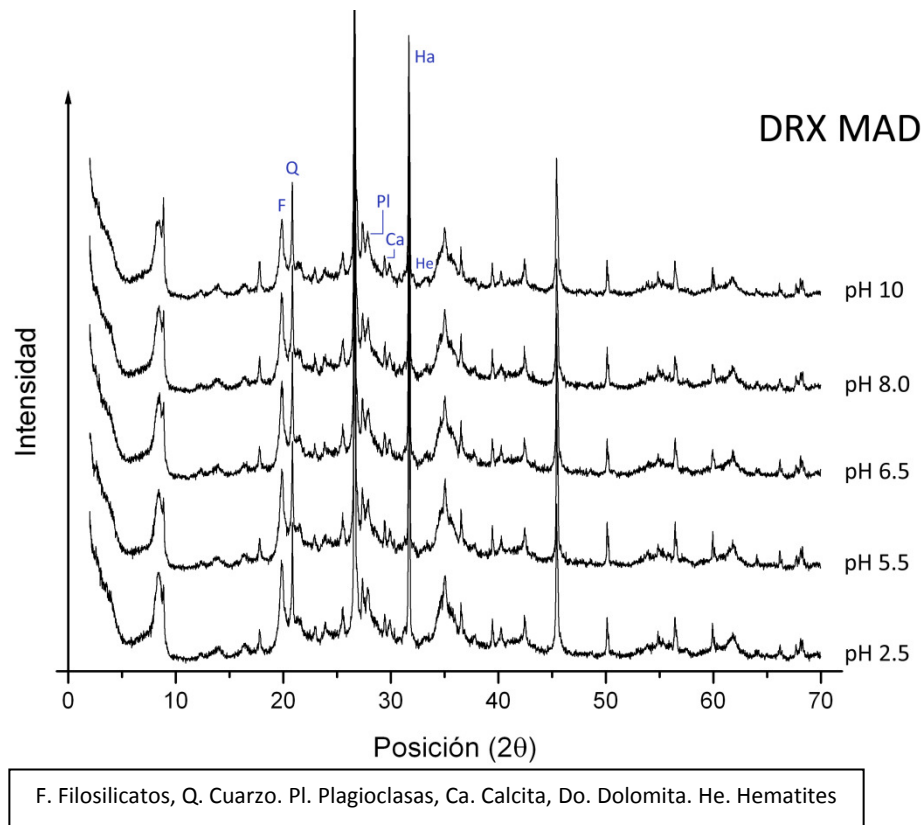


Figura 4. 27. A) Comparativa de diagramas de rayos X de MAD a distintos pH iniciales. B) Mineralogía de la muestra MAD inicial y de los ensayos a distinto pH inicial.

IV.1.3.5.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla

La tabla 4.26 muestra los resultados del análisis de difracción de rayos X de la fracción arcilla de la muestra MAD inicial y tras la experimentación a distintos pH iniciales.

Tabla 4. 26. Mineralogía de la fracción arcillosa (en porcentaje) para la muestra MAD

	Sm	Ill	K	Py	Total
Inicial	1	14	1	84	100
pH 2,5	9	9	2	80	100
pH 5,5	7	13	3	77	100
pH 6,5	9	5	2	84	100
pH 8,0	7	9	4	80	100
pH 10	6	6	3	85	100

Leyenda. Sm= Esmeclita; Ill= Illita; K= Caolinita;
Py= Palygorskita

Se observa que el porcentaje de palygorskita (tabla 4.26) presenta variaciones en los ensayos entre el 77% y el 85%. Destaca el aumento de porcentaje a pH inicial 10 en un 1% y que a pH 6,5 se mantenga el mismo porcentaje que en la muestra inicial. En relación a esto, los porcentajes de illita disminuyen y se sitúan entre el 5% y el 13%. La caolinita presenta variaciones entre el 2% y el 4%, siempre por encima del porcentaje inicial. La figura 4.28 indica que se producen ligeras variaciones en la reflexión principal de la palygorskita en función del pH inicial mientras que el pico de illita se agudiza en alguno de los ensayos.

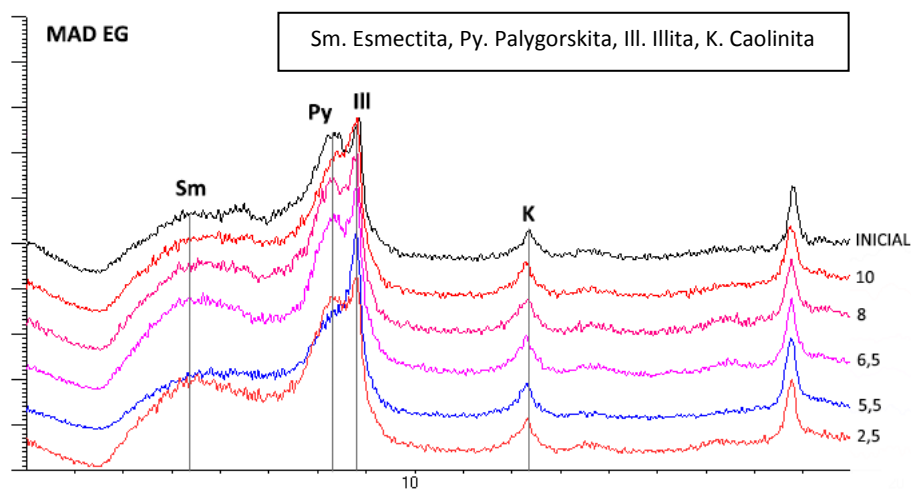


Figura 4. 28. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras MAD inicial y ensayadas.

IV.1.3.5.3. Análisis de elementos mayores del sólido

En la tabla 4.27 se recogen los resultados del análisis químico de elementos mayores para los ensayos a distinto pH de la muestra MAD.

Tabla 4. 27. Análisis de elementos mayores para la muestra MAD (en porcentaje w/w).

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
M. Inicial	53,22	16,82	7,20	1,54	0,62	0,08	2,42	4,81	<0,05	0,31	12,96
pH 2,5	47,63	14,50	6,41	1,05	0,53	0,05	2,03	4,18	<0,05	5,35	18,24
pH 5,5	46,17	13,94	6,33	1,03	0,52	0,05	1,96	3,98	<0,05	4,87	21,12
pH 6,5	47,51	14,39	6,57	1,05	0,53	0,05	2,01	4,09	<0,05	5,15	18,63
pH 8,0	48,05	14,55	6,49	1,02	0,54	0,05	2,05	4,15	<0,05	5,11	17,96
pH 10	47,65	14,68	6,36	1,08	0,54	0,06	2,07	4,24	<0,05	5,27	18,02

Las muestras MAD (figura 4.29) presentan comportamiento similar al de las muestras anteriormente descritas. Todos los elementos mayoritarios, a excepción del Na₂O y la ppc presentan porcentajes menores que los encontrados en la muestra inicial. Las diferencias más significativas entre experimentos se encuentran en la pérdida por calcinación y Na₂O.

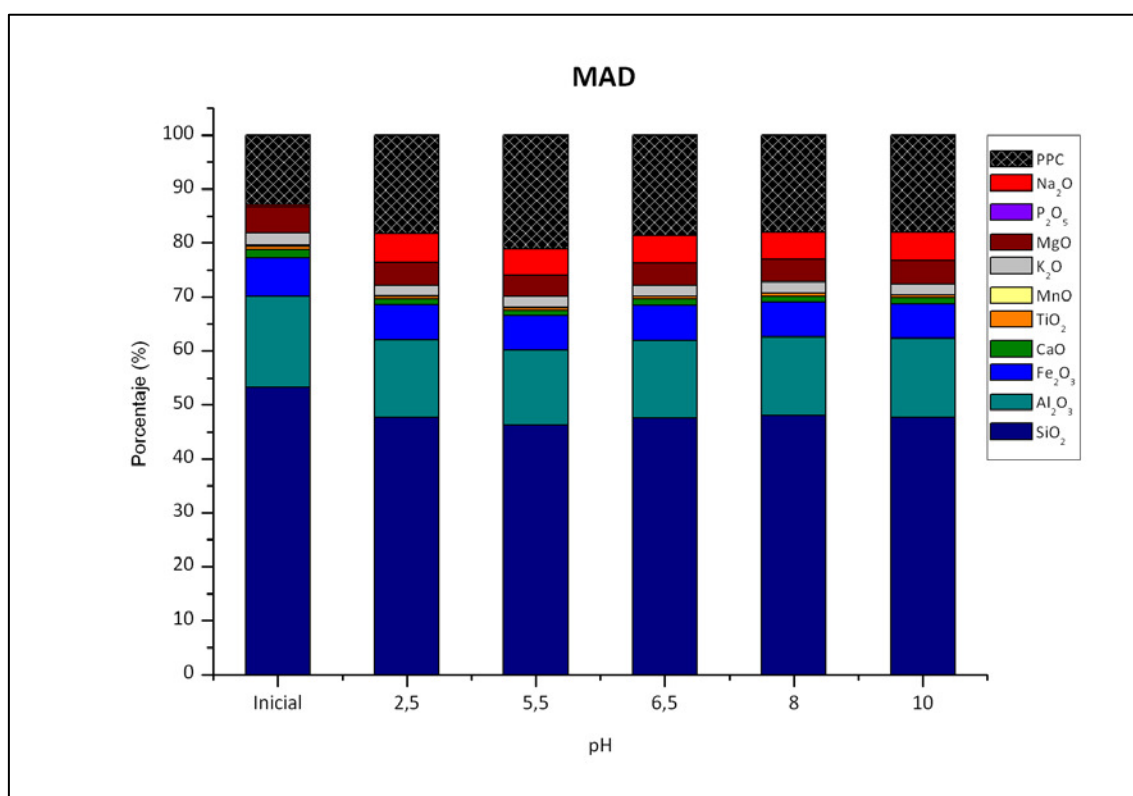


Figura 4. 29. Análisis de elementos mayores de la muestra MAD inicial y tratada a distintos pH iniciales.

IV.1.3.6. Sepiolita VIC

IV.1.3.6.1. Análisis mineralógico de la muestra total y superficie específica BET

Las muestras de sepiolita VIC (tabla 4.28, figura 4.30) empleadas durante la experimentación han sufrido un descenso acusado en la presencia de filosilicatos, que se justifican por la formación de halita (7-10%) en los ensayos.

La tabla 4.29 recoge los resultados obtenidos en el análisis de superficie específica BET para cada una de las muestras VIC experimentadas. En VIC, el experimento con mayor superficie específica es el realizado a pH inicial de 5.5 (293 m²/g). Los valores más bajos se encuentran en los ensayos a pH inicial de 8 (248 m²/g). Todos los valores son inferiores al inicial (316 m²/g).

Tabla 4. 28. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra VIC.

	F	Q	Ha	SUMA
Inicial	99	1		100
2,5	89	<1	10	100
5,5	89	<1	10	100
6,5	92	<1	7	100
8,0	92	<1	7	100
10	89	<1	10	100

Leyenda. F= Filosilicatos; Q= Cuarzo;
Ha= Halita.

Tabla 4. 29. Valores de superficie específica BET para la muestra VIC.

VIC	S _{BET} (m ² /g)
Inicial	316
pH 2,5	262
pH 5,5	293
pH 6,5	279
pH 8,0	248
pH 10	270

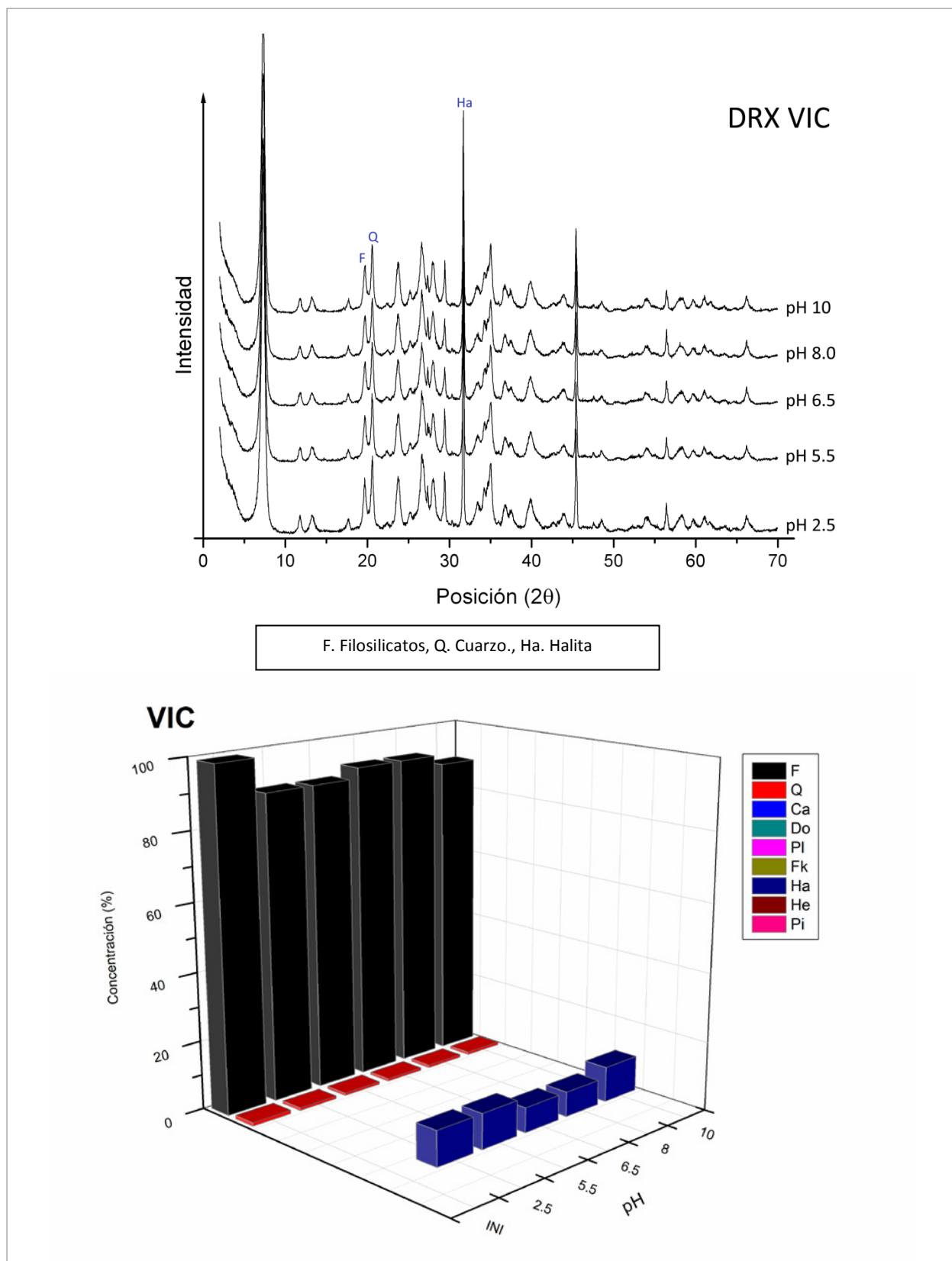


Figura 4. 30. A) Comparativa de diagramas de rayos X de VIC a distintos pH iniciales. B) Mineralogía total de la muestra VIC inicial y en ensayos con distinto pH inicial.

IV.1.3.6.2. Análisis mineralógico de la fracción arcilla

La tabla 4.30 reúne los resultados del análisis de difracción de rayos X de la fracción arcilla de la muestra VIC inicial y tras la experimentación a distintos pH iniciales.

Tabla 4. 30. Mineralogía de la fracción arcillosa (en porcentaje) para la muestra VIC.

	Sp	Total
<i>Inicial</i>	100	100
<i>pH 2,5</i>	100	100
<i>pH 5,5</i>	100	100
<i>pH 6,5</i>	100	100
<i>pH 8,0</i>	100	100
<i>pH 10</i>	100	100

Leyenda. Sp= Sepiolita

Las muestras VIC ensayadas a distinto pH (tabla 4.30) no presentan variaciones de porcentaje en la fracción arcilla ya que está totalmente constituida por sepiolita. La figura 4.31 indica que no hay variación en la reflexión principal de sepiolita en los diagramas solvatados con etilenglicol de los ensayos con respecto a la muestra inicial.

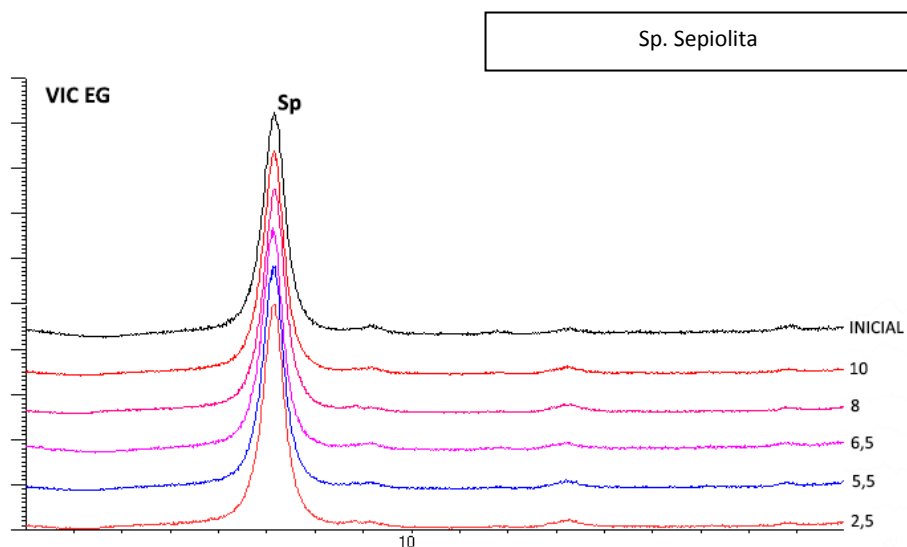


Figura 4. 31. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras VIC inicial y ensayadas.

IV.1.3.6.3. Análisis de elementos mayores del sólido

En la tabla 4.31 se recogen los resultados del análisis químico de elementos mayores para los ensayos a distinto pH de la muestra VIC.

Tabla 4. 31. Análisis de elementos mayores para la muestra VIC (en porcentaje w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
M. Inicial	56,82	0,83	0,31	0,33	0,04	<0,02	0,20	23,74	<0,05	<0,06	17,73
pH 2,5	45,90	0,40	0,12	0,30	0,04	<0,02	0,18	19,14	<0,05	6,41	27,50
pH 5,5	47,83	0,41	0,12	0,27	0,04	<0,02	0,18	19,97	<0,05	4,95	26,21
pH 6,5	46,25	0,33	0,11	0,47	0,04	<0,02	0,15	19,37	<0,05	6,28	26,99
pH 8,0	46,26	0,31	0,10	0,24	0,04	<0,02	0,14	19,39	<0,05	6,79	26,72
pH 10	48,51	0,32	0,10	0,38	0,04	<0,02	0,15	20,38	<0,05	5,49	24,62

En las muestras VIC (figura 4.32), los contenidos en la mayoría de los elementos mayores disminuye, la excepción es CaO, Na₂O y ppc que se incrementan. Son destacables las variaciones en Na₂O y ppc, especialmente esta última que llega a una diferencia próxima al 9%.

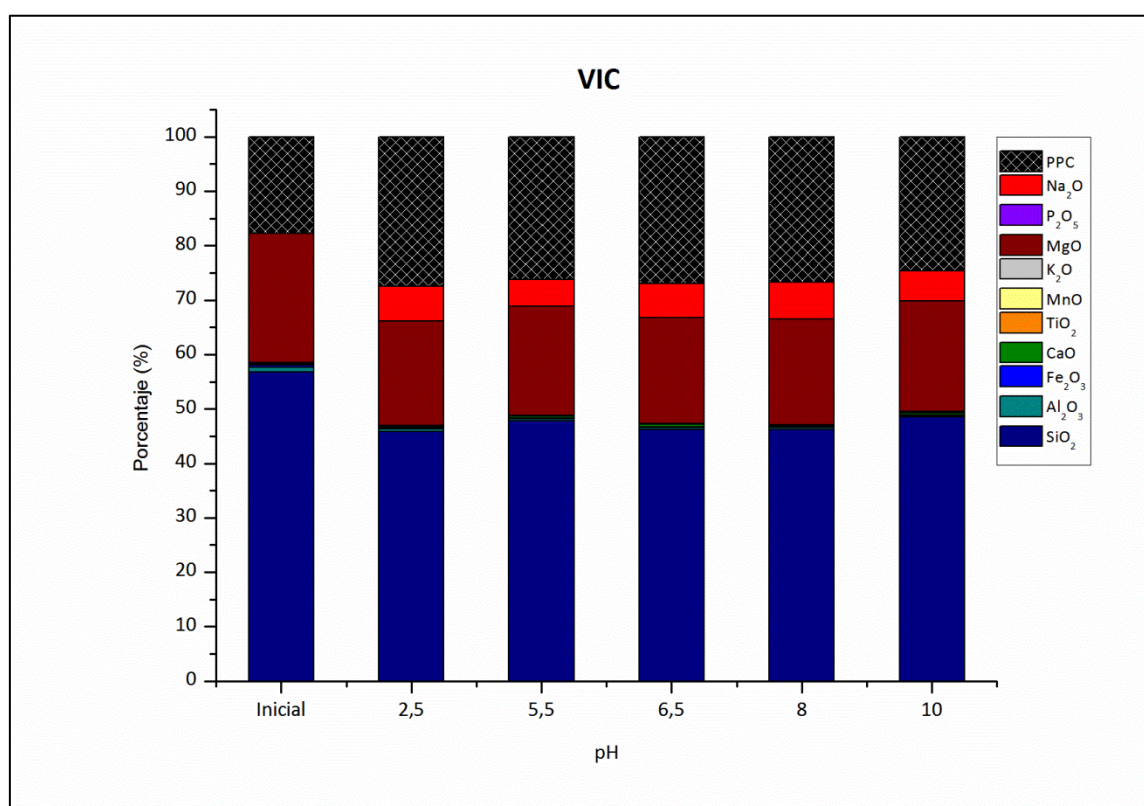


Figura 4. 32. Análisis de elementos mayores de la muestra VIC inicial y tratada a distintos pH iniciales.

IV.1.4. Síntesis y discusión parcial de resultados

IV.1.4.1. Extractos

En general, el pH de la experimentación tiende a valores más neutros debido al efecto pH-regulador que ejercen las arcillas en el medio acuoso. Se producen interacciones entre las partículas arcillosas y la solución en la que se encuentran, ya que la existencia de cargas sin compensar atrae moléculas de agua e iones. Este fenómeno permite que los grupos hidronio (H⁺) y los grupos hidróxido (OH⁻) interactúen superficialmente con la arcilla, movilizándolos y adsorbiéndolos de

manera que se equilibra de manera aproximada el pH (Abollino, 2003; Carretero y Pozo, 2007). Las conductividades medidas son muy similares independientemente del pH inicial empleado en cada experimento.

IV.1.4.1.1. Arcillas comunes

Las dos arcillas comunes presentan en sus extractos aumentos de concentración de Al, Ba y As como consecuencia de la movilización de estos elementos desde el material sólido al agua. El resto de elementos potencialmente tóxicos (U, Sb y Pb) no se movilizan, lo hacen en concentraciones muy bajas o directamente se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica analítica. En la arcilla negra (BAI-1) destaca la movilidad del Al a pH inicial de 5,5 y 8 mientras que el contenido en Ba es moderado. La movilidad del Pb es prácticamente nula. En la arcilla roja (CAR-1) el Ba y As liberados al medio alcanzan los contenidos más altos observados en estos ensayos. Esta liberación de arsénico podría estar asociada a la presencia de hematites, que suelen tener asociado As (Galán y Romero, 2008). El Sb, apenas presenta movilidad.

Considerando los metales pesados, se ha observado movilidad tanto en la arcilla negra como en la roja. Especialmente los elementos Co y Ni muestran movilidad en la arcilla negra para pH inicial de 5,5 y 8, descendiendo notablemente a pH inicial más básico. También destaca en la arcilla negra la movilidad de Fe (sobre todo a pH inicial de 5,5 y 8), debido posiblemente a la disolución de pirita y minerales micáceos por las condiciones de experimentación, y el Cu cuyo enriquecimiento a pH inicial de 10 es el menor, debido a que el medio favorece la formación de precipitados de CuCO_3 (Rosas, 2001). En la arcilla roja es reseñable la retención de Zn en el sólido en todos los ensayos realizados, favorecido por la presencia de carbonatos; la movilidad del V favorecida a pH inicial cercano a neutro y la concentración Mn en los extractos, favorecida a pH inicial de 6,5.

IV.1.4.1.2. Bentonitas

En general se produce mayor movilidad al extracto en los ensayos de bentonitas dioctaédricas. Se ha encontrado movilidad contrastada de los elementos potencialmente tóxicos Al, As y Ba. La movilidad del Al puede ser debida a fenómenos de solubilización de minerales de la arcilla (esmetita e illita en YUN-1 y esmetita en ARC). No hay movilidad aparente de U, Pb y Sb. En cuanto a los metales pesados se ha encontrado movilidad de Ni, Cu, Fe, V, Mo y Mn, mientras que el Cr, no presenta movilidad. El Zn presenta movilidad hacia la bentonita (retención), especialmente destacable en la bentonita dioctaédrica, y a pH inicial básico en la bentonita trioctaédrica.

IV.1.4.1.3. Arcillas fibrosas

En ambas arcillas fibrosas se produce movilidad de los elementos potencialmente tóxicos Al, As y Ba. La concentración en extractos de Al es mayor en el ensayo con la palygorskita y es más destacada a pH inicial ácido. No obstante a pH moderadamente ácidos (5,5 y 6,5) se produce retención de Al en la palygorskita. El As se enriquece en ambas arcillas siendo más discretas las concentraciones en MAD por la presencia de hematites (1%) que tiene tendencia a retener As y cationes divalentes (Galán y Romero, 2008). Las concentraciones de Ba en la palygorskita son del orden de diez veces superiores a las encontradas en la sepiolita, debido posiblemente a la presencia

de plagioclasa y minerales micáceos, ausente en la sepiolita. Además se ha observado mayor movilidad de Ba a pH alcalino. No hay movilidad reseñable de U y Sb.

En cuanto a los metales pesados, se produce movilidad en las arcillas fibrosas de Co, Fe, Cu y Zn, siendo de manera más acusada en la palygorskita. Además, se producen enriquecimientos de Mn y Ni en la palygorskita que, en general, presenta mayor movilidad que la sepiolita. En cuanto al Fe su movilidad es mayor en la palygorskita debido posiblemente a procesos de solubilidad de hematites y/o fases amorfas de hierro presentes en la muestra cuyo contenido inicial de Fe es mucho mayor que el encontrado en la sepiolita. El Zn se empobrece de manera general en ambas arcillas fibrosas, destacando que al aumentar el pH inicial parece movilizarse en menor concentración. Esta tendencia al empobrecimiento estaría relacionada con la interacción y formación de compuestos estables con cloruros (Galán y Romero, 2008).

IV.1.4.1.4. Comparación de movilidad máxima en los ensayos

En la tabla 4.32 se recogen los valores máximos extraídos de cada elemento independientemente del pH inicial. Dentro de los elementos traza potencialmente tóxicos destacan los contenidos de Ba (7501,90 µg/L) y As (128,80 µg/L) en la arcilla roja (CAR), de Al (2140,30 µg/L) y Pb (10,30 µg/L) en la bentonita aluminica (ARC) y de U (5,60 µg/L) y Sb (4,60 µg/L) en la arcilla negra (BAI-1).

Con respecto a los metales pesados (elementos potencialmente tóxico/esenciales) los valores más altos de Co (1111,80 µg/L), Fe (1147,00 µg/L) Cr (8,10 µg/L) y Ni (792,90 µg/L) se han obtenido en la arcilla negra (BAI-1). El valor de enriquecimiento más alto de Mn y Mo se ha obtenido en MAD (808,90 µg/L y 1964,50 µg/L respectivamente).

Tabla 4. 32. Valores máximos de enriquecimiento (en µg/L) en los extractos de las muestras ensayadas a distinto pH inicial y anión común.

	YUN-1	ARC	VIC	MAD	BAI-1	CAR-1
Ba	1219,90	2653,90	312,80	3592,00	184,30	7501,90
Al	1788,30	2140,30	118,80	667,00	675,60	433,40
As	6,40	40,40	21,80	8,70	3,70	128,80
Pb	9,30	10,30	< 2	< 2	< 2	< 2
U	1,90	2,00	2,30	1,00	5,60	0,40
Sb	1,10	1,40	-	2,00	4,60	2,60
Fe	877,00	737,00	36,40	431,20	1147,00	150,00
Cr	0,80	1,30	-	-	8,10	-
Mo	2,75	25,30	118,07	1964,50	1060,79	1591,70
Mn	51,00	120,50	3,30	808,90	139,50	110,50
Co	4,10	92,30	4,90	185,80	1111,80	156,80
Ni	29,70	67,00	0,10	236,90	792,90	95,50
Zn	158,00	-21,30	-8,00	4,00	30,50	-57,10

En el conjunto de las muestras la movilidad del Pb, Cr, U y Sb es irrelevante, y en el caso del Zn solo en la bentonita magnésica (YUN) se libera una cantidad significativa (158,00 µg/L) destacando

que en la mayor parte de los ensayos este elemento no solo no se libera sino que queda retenido en la fase sólida.

IV.1.4.2. Sólidos

Los ensayos no han influido en la mineralogía inicial de las muestras. Tan solo se han producido precipitaciones de sales que modifican los resultados semicuantitativos de las muestras y el desplazamiento de la reflexión 001 a espaciados cercanos a $12,50 \text{ \AA}$ en las muestras con presencia de esmectita, debido a la entrada parcial del catión sodio en el espacio interlamilar. Entre experimentos tampoco ha habido variaciones significativas de la mineralogía. Las variaciones en la cristalinidad de los minerales de la arcilla especialmente de la esmectita y parte de las variaciones porcentuales pueden ser el resultado de reacciones de hidrólisis (Sánchez et al. 2002).

El análisis químico de elementos mayores es coherente con los resultados de la mineralogía encontrada. Así, el descenso de los filosilicatos debido a la presencia de halita se refleja en el análisis químico con un descenso principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 y MgO dependiendo de los minerales de la arcilla presentes. No hay variaciones importantes en el porcentaje de Fe_2O_3 en BAI-1 ni en CAR-1, lo que se relaciona con la escasa variación de piritita y hematites en las muestras, respectivamente.

La superficie específica BET medida en los ensayos indica que en la mayoría de las muestras, se produce un descenso de la superficie en prácticamente todos los ensayos como consecuencia de la precipitación de la halita en los poros y superficies de los minerales de la arcilla. No obstante, algún ensayo, como el de la bentonita aluminica ARC, presenta un aumento del porcentaje de superficie específica, pese al leve descenso del porcentaje de filosilicatos. Si se realiza un diagrama de dispersión (figura 4.33) para correlacionar la superficie específica con el porcentaje de filosilicatos, se observa en las muestras ARC una correlación muy baja ($R^2=0,3366$) lo que indica que por sí solo el contenido en filosilicatos no justifica el aumento o descenso de superficie específica, si bien es un factor importante (Cihacek et al., 1979; de Jong, 1999). Este resultado contrasta con el observado en la muestra YUN-1 que presenta una buena correlación positiva ($R^2=0,897$) entre el contenido de filosilicatos y el valor de superficie específica BET. Petersen et al. (1996) indican que las diferencias entre resultados pueden deberse al hecho de que el porcentaje de mineral de arcilla en peso puede ser mayor o menor al porcentaje de partículas de tamaño arcilla (granulométrico).

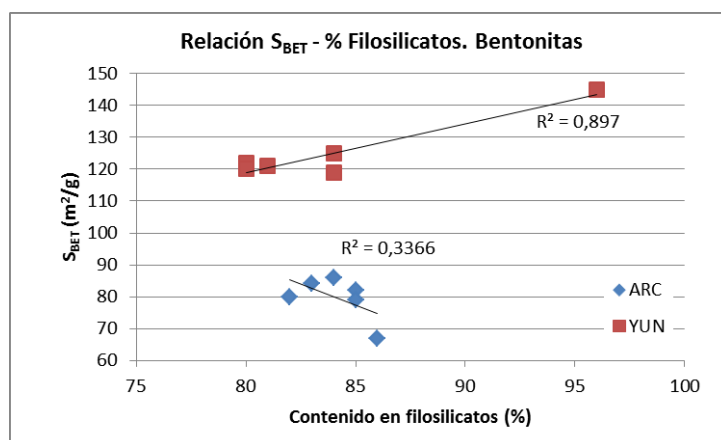


Figura 4. 33. Relación de superficie específica y contenido en filosilicatos en la bentonita ARC y YUN-1.

En este caso la entrada del catión Na^+ en el espacio interlaminar de la esmectita aluminica (montmorillonita-beidellita) habría favorecido la formación de partículas de menor tamaño que a su vez serían la causa del incremento en el valor de la superficie específica BET. Este fenómeno es menos acusado con la esmectita magnésica (saponita) que se ve más afectada por la precipitación de halita.

IV.1.5. Conclusiones parciales

Del ensayo de variación del pH inicial en distintos tipos de arcillas tales como bentonitas (YUN-1, ARC), palygorskitas (MAD), sepiolitas (VIC) y arcillas comunes (BAI-1, CAR-1) se pueden establecer las siguientes conclusiones parciales:

- Efecto pH-regulador al poner en contacto el material arcilloso y el agua. El pH inicial no es un factor a tener en cuenta en el control de elementos tóxicos y tóxico/esenciales.

- En la arcilla negra (BAI-1) se favorece la liberación de Al, Fe, Co, Ni y Zn. En la arcilla roja (CAR-1) se libera preferentemente Ba y As. No hay liberación de Pb al extracto en ninguna de las dos arcillas comunes.

- Se ha observado liberación de Ba, Al, As, Co y Ni en los ensayos con bentonitas, destacando una mayor movilidad en la bentonítica aluminica que en la magnésica. No hay dependencia del pH inicial en la movilidad de Ba y Al, mientras que la liberación de Fe se favorece a pH inicial ácido. El Zn es un elemento fácilmente retenido por la fase sólida.

- Hay mayor movilidad de elementos en los extractos de palygorskita que en los de sepiolita, a excepción del As.

- Pocas variaciones relevantes en la mineralogía (precipitación de halita) que causa variaciones en el contenido porcentual de los minerales especialmente en las arcillas más absorbentes (YUN y VIC).

IV.2. Efecto del anión en la interacción de aguas minerales sintéticas y bentonitas (MAG, CAB-2, YUN-1, ARC, ESC)

IV.2.1. Procedimiento experimental

Como se ha visto en los experimentos con variación del pH inicial existen diferencias entre el comportamiento químico de las bentonitas aluminicas y magnésicas cuando interaccionan con un agua clorurada sódica. Dado el especial interés que tienen las arcillas ricas en esmectita en la elaboración de peloides (Carretero et al. 2006) se han realizado ensayos con diversos materiales bentoníticos y aguas salinas sintéticas con catión común (Na^+) y diferente anión (cloruro, sulfato y bicarbonato). En los ensayos se emplearon 20 g de muestra que se añadieron a las aguas sintéticas (200 mL) en un vaso de precipitados de 250 mL. La composición inicial de estas aguas se recoge en la tabla 3.19 del apartado de caracterización de materiales. Los vasos de precipitados se taparon para evitar pérdidas de agua y el experimento se llevó a cabo a una temperatura aproximada de $65 \pm 5^\circ\text{C}$ para cada vaso. La figura 4.34 recoge la metodología de trabajo. Se utilizó un agitador multipunto con calefacción y agitación individual de 6 puestos (figura 4.35). El ensayo se realizó durante 24 horas.

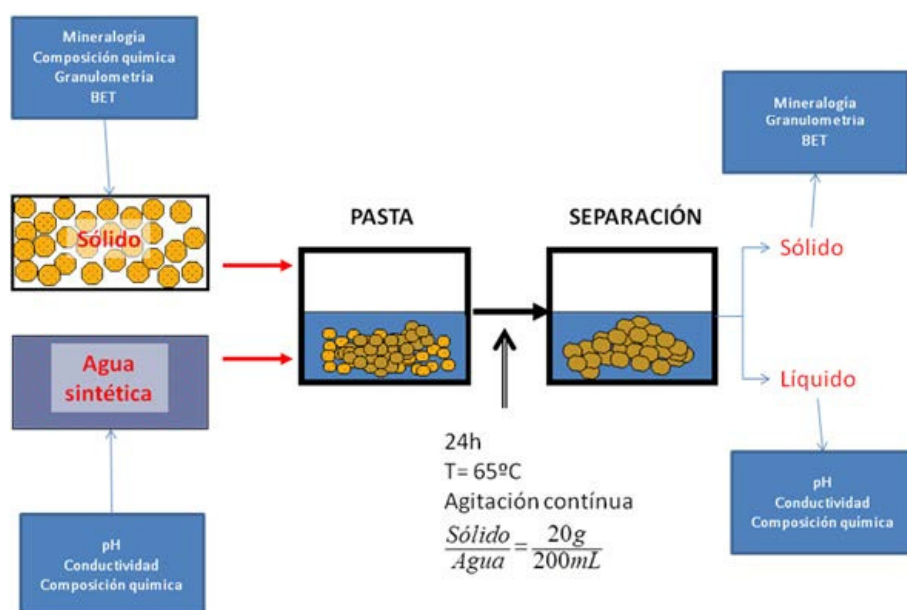


Figura 4. 34. Esquema de la metodología de trabajo empleada (relación sólido/agua 1:10).



Figura 4. 35. Agitador multipunto con las muestras.

V.2.2. Caracterización del extracto

IV.2.2.1. Composición química

En las tablas se recoge la concentración de los elementos en el extracto tras los ensayos. Las figuras de enriquecimiento/empobrecimiento muestran la diferencia de concentración en elementos traza entre los extractos obtenidos en la experimentación y la del agua mineral sintética de partida. Los valores positivos indican liberación de elementos al medio acuoso y los negativos retención en el sólido.

IV.2.2.1.1. Bentonitas magnéticas (MAG)

La tabla 4.33 recoge los resultados de la composición de elementos traza de los extractos de la bentonita magnética MAG y los distintos tipos de agua mineral sintética empleada. La figura 4.36 muestra la comparación de los distintos extractos, obtenidos tras la experimentación. Se observa que el extracto MAG-CLOR es el que presenta los mayores contenidos, destacando los de Ba, Al, Fe y Zn.

Tabla 4. 33. Composición del agua clorurada (CLOR), bicarbonatada (BIC) y sulfatada (SUL) tras el ensayo con MAG, en $\mu\text{g/L}$ a excepción de Na, en g/L.

	Al	Ba	As	Mo	U	Sb	Pb	V
CLOR	1701,00	1202,00	<LD	79,10	<LD	<LD	<LD	10,30
BIC	351,00	32,30	6,00	78,00	52,90	0,40	<LD	34,40
SUL	92,40	61,00	2,50	5,40	0,50	0,60	2,00	13,90

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Na
CLOR	13,10	<LD	1001,00	18,20	77,60	13,30	390,00	9,50
BIC	0,30	3,70	139,00	1,20	2,30	1,40	6,70	0,70
SUL	1,30	11,70	150,00	25,70	22,50	2,40	25,50	2,10

En los elementos potencialmente tóxicos se ha observado movilidad de Ba y Al en las muestra en todos los tratamientos, especialmente en el extracto clorurado. El As se enriquece escasamente en el medio, destacando la concentración encontrada cuando el agua empleada es bicarbonatada (6,0 $\mu\text{g/L}$). El Ba presenta mayor movilidad en los extractos clorurado y bicarbonatado con enriquecimientos cercanos a 1200 $\mu\text{g/L}$. En el resto de extractos la movilidad es inferior a 5 $\mu\text{g/L}$. El Pb no presenta movilidad en agua clorurada ni bicarbonatada; sin embargo se retiene muy escasamente en el sólido al emplear agua sulfatada ($\Delta=-2$ $\mu\text{g/L}$). En cuanto al U, solo se produce movilidad apreciable en el extracto bicarbonatado ($\Delta=52,7$ $\mu\text{g/L}$).

Considerando los metales pesados (elementos potencialmente tóxico/esenciales) se ha observado retención de Cr y Zn en el sólido para los tres tipos de extracto y, de manera más marcada, en los extractos clorurado y sulfatado para Zn. Los elementos Ni y V presentan enriquecimientos en los tres tipos de extractos destacando el Ni en el clorurado (47,7 $\mu\text{g/L}$) y el vanadio en el bicarbonatado (34,2 $\mu\text{g/L}$). El Cu presenta escasa movilidad (<1 $\mu\text{g/L}$). El Fe presenta mayor movilidad en el extracto clorurado (906,6 $\mu\text{g/L}$), destacando su retención en el extracto

sulfatado. El Mn experimenta enriquecimientos inferiores a 2 µg/L en agua bicarbonatada y sulfatada. El Co presenta mayor movilidad hacia el agua sulfatada ($\Delta=24,5$ µg/L), mientras que el Mo se enriquece en mayor medida en las aguas clorurada y bicarbonatada ($\Delta=73,1$ µg/L y $\Delta=77,6$ µg/L, respectivamente).

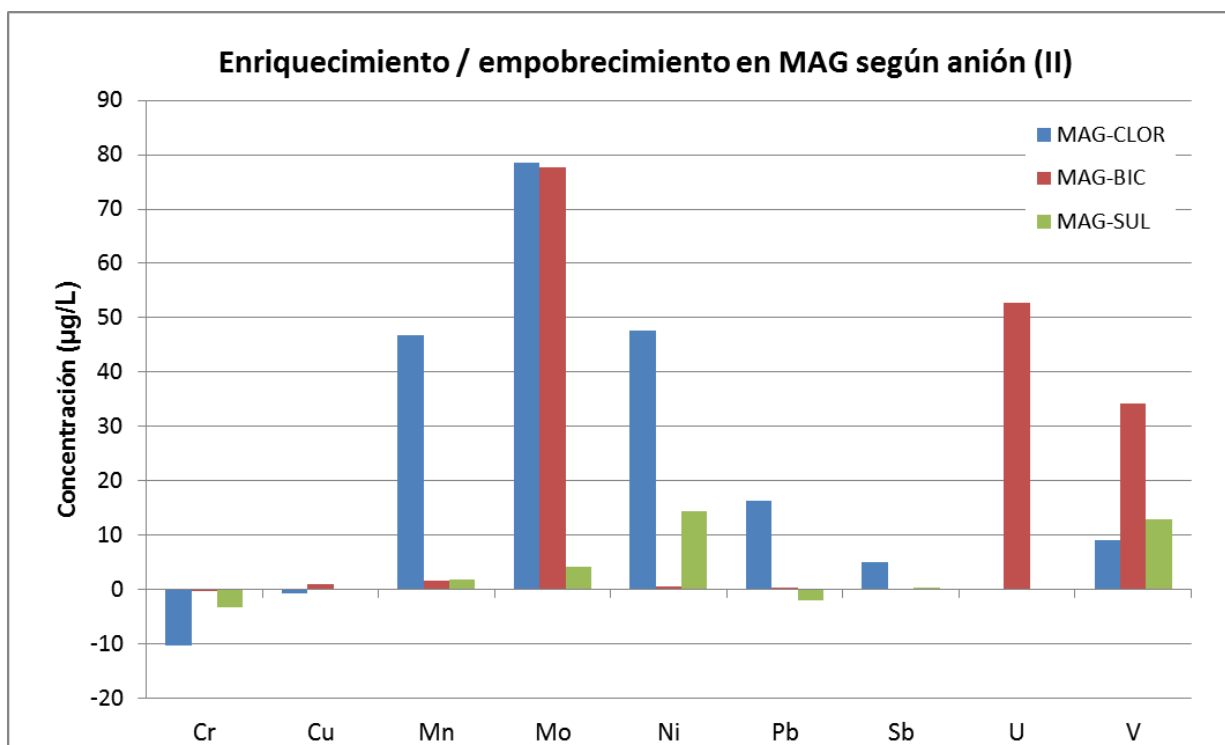
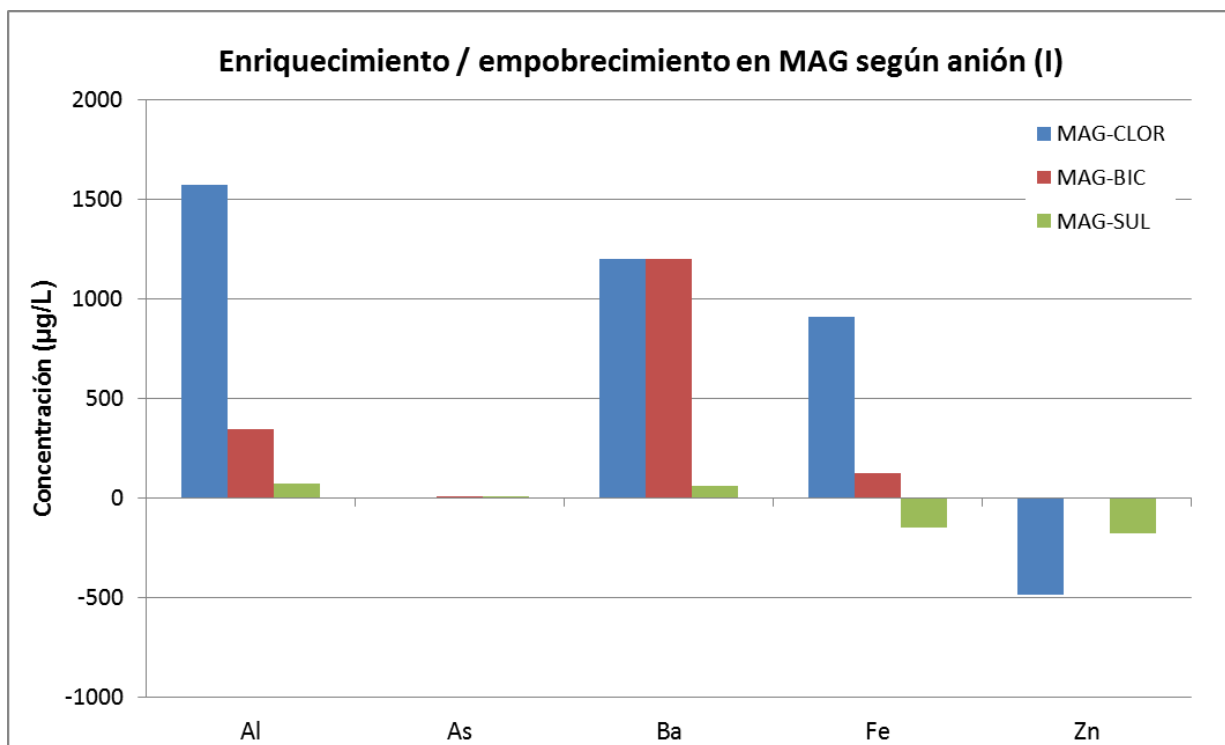


Figura 4. 36. Enriquecimientos/empobrecimientos de MAG en función del anión empleado, en µg/L.

IV.2.2.1.2. Bentonitas magnéticas (YUN-1)

La tabla 4.34 recoge los resultados de la composición de elementos traza de los extractos de la bentonita magnética YUN-1 y los distintos tipos de agua mineral sintética empleada. La figura 4.37 muestra la comparación de los distintos extractos YUN-1, obtenidos tras la experimentación. Se observa que el extracto YUN-1-CLOR es el que presenta los mayores contenidos en Ba, Al, Fe y Zn. Por su parte el extracto YUN-1-BIC presenta los mayores contenidos en Mo y U. Los menores contenidos se han observado en el extracto YUN-1-SUL con excepción del Fe, que tiene un contenido intermedio entre YUN-1-CLOR y YUN-1-BIC.

Tabla 4. 34. Composición del agua clorurada (CLOR), bicarbonatada (BIC) y sulfatada (SUL) tras el ensayo con YUN-1, en µg/L a excepción de Na, en g/L.

	Al	Ba	As	Mo	U	Sb	Pb	V
CLOR	938,00	1250,0	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	5,20
BIC	365,00	46,40	8,60	96,10	37,00	0,20	< LD	14,60
SUL	131,00	60,40	3,40	1,50	2,30	0,50	3,40	7,00

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Na
CLOR	15,90	< LD	402,00	< LD	< LD	< LD	261,00	9,60
BIC	0,80	9,70	105,00	1,70	5,70	0,70	11,00	0,70
SUL	1,20	<LD	150,00	3,50	<LD	1,50	22,80	2,10

La movilidad de los elementos potencialmente tóxicos analizados es muy similar al comportamiento de MAG. Así, los elementos que se movilizan principalmente son el Al y el Ba, destacando los extractos clorurados (enriquecimientos de 808 µg/L y 1246 µg/L respectivamente). El As apenas presenta movilidad apreciable en extractos bicarbonatados (<9 µg/L) y en el extracto clorurado no hay movilidad alguna. Con respecto al Ba presenta mayor movilidad en los extractos clorurados y bicarbonatados con enriquecimientos cercanos a 1250 µg/L. El Pb en cambio presenta una pequeña retención en el sólido en cantidades inferiores a 1 µg/L en aguas bicarbonatadas y sulfatadas lo que indica que apenas hay movilidad.

Analizando los metales pesados se ha observado empobrecimiento de Cr y Zn en los tres extractos, mientras que Cu y V presentan enriquecimientos en todos ellos. El Ni tiene el mismo comportamiento en el extracto clorurado y sulfatado, pero en el bicarbonatado apenas presenta movilidad (<1 µg/L). El Fe se retiene en el sólido en el extracto sulfatado. También se observa enriquecimiento de Mo (95,7 µg/L) y más escaso de Mn (7,66 µg/L) en el agua bicarbonatada.

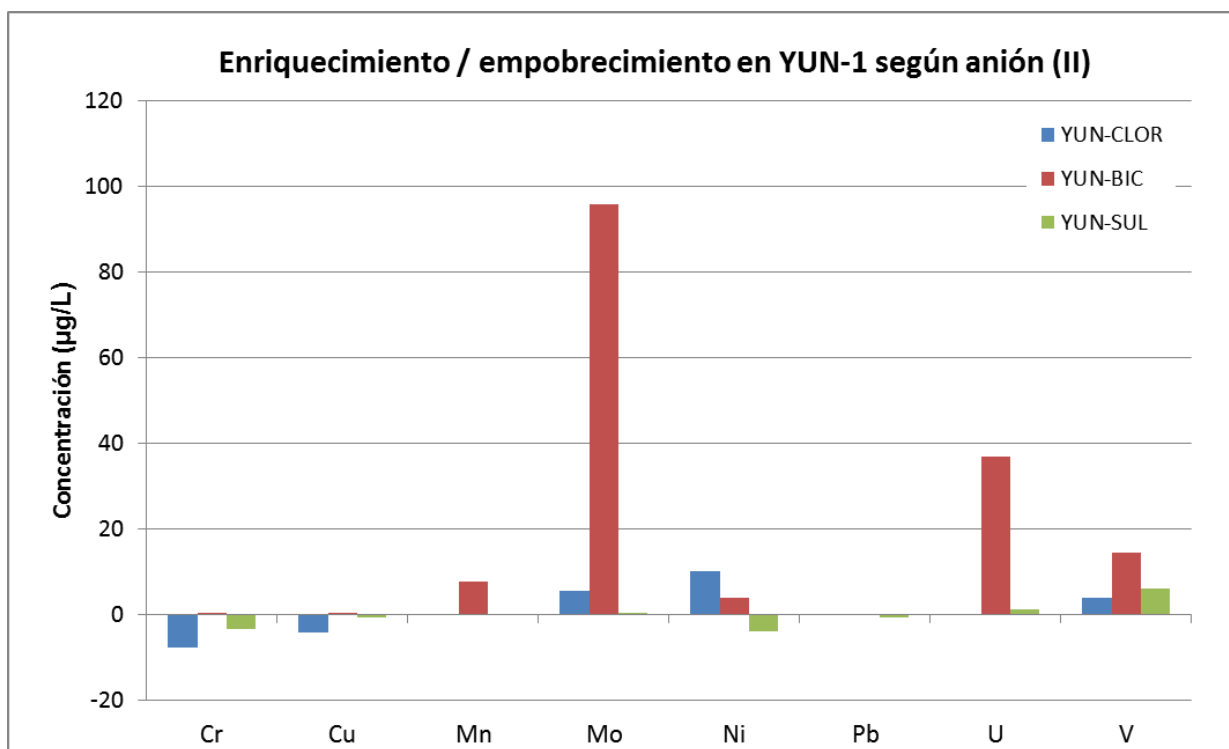
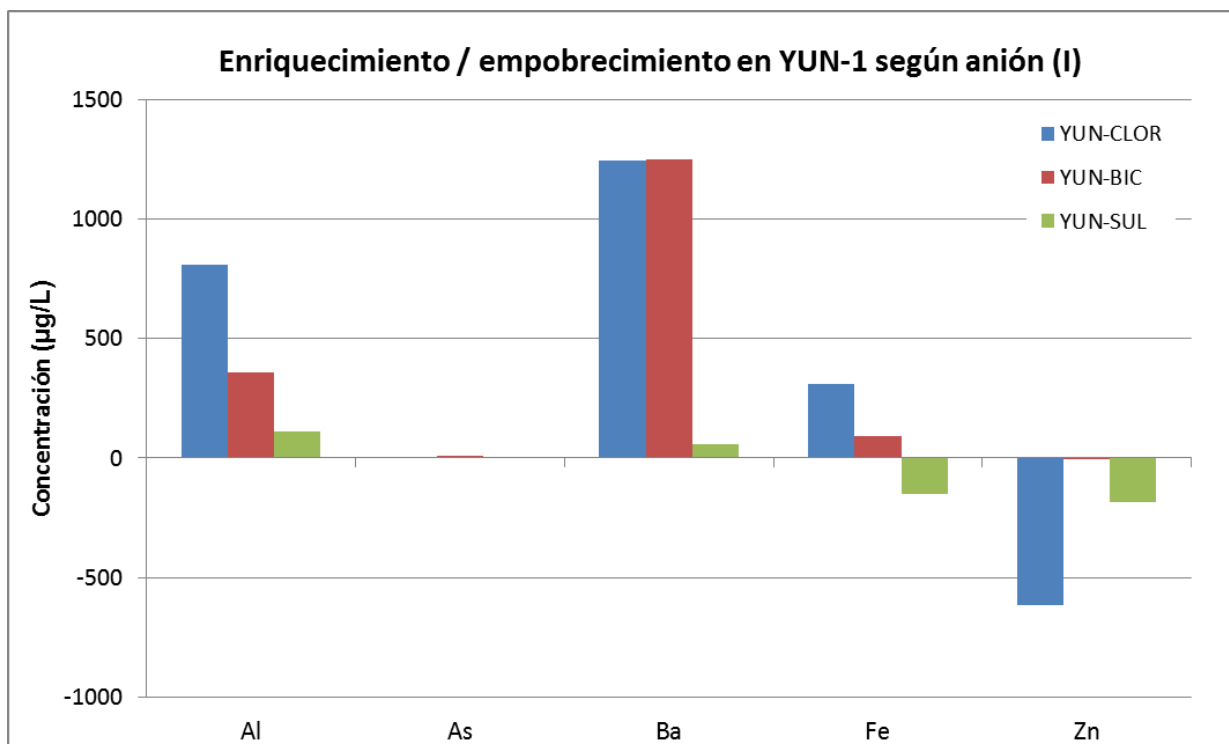


Figura 4. 37. Enriquecimientos/empobrecimientos de YUN-1 en función del anión empleado, en µg/L.

IV.2.2.1.3. Bentonitas magnéticas (CAB-2)

La tabla 4.35 recoge los resultados de la composición de elementos traza de los extractos de la bentonita magnética CAB-2 y los distintos tipos de agua mineral sintética empleada. La figura 4.38 muestra la comparación de los distintos extractos CAB-2, obtenidos tras la experimentación. El extracto CAB-2-CLOR presenta las mayores concentraciones en Mo, Ba, Al, Fe Cu y Zn, mientras que el extracto CAB-2-BIC presenta contenidos mayores en U, V y As.

Tabla 4. 35. Composición del agua clorurada (CLOR), bicarbonatada (BIC) y sulfatada (SUL) tras el ensayo con CAB-2, en $\mu\text{g/L}$ a excepción de Na, en g/L.

	Al	Ba	As	Mo	U	Sb	Pb	V
CLOR	271,00	990,00	< LD	71,90	< LD	< LD	< LD	11,20
BIC	149,00	21,10	22,70	4,20	21,60	0,50	< LD	84,00
SUL	138,00	88,00	5,80	30,40	1,90	0,50	2,00	27,20

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Na
CLOR	13,80	< LD	208,00	< LD	< LD	61,00	738,00	10,10
BIC	0,70	2,30	60,80	0,30	< LD	1,60	11,00	1,30
SUL	1,80	5,70	150,00	10,70	9,30	3,20	32,30	2,50

La muestra CAB-2 estudiada presenta inicialmente menores contenidos en elementos potencialmente tóxicos que el resto de bentonitas trioctaédricas, a excepción del Ba. Efectivamente de los elementos analizados destaca el enriquecimiento en Ba, similar en los extractos clorurado y bicarbonatado (<142 $\mu\text{g/L}$ y <990 $\mu\text{g/L}$ respectivamente). El As presenta enriquecimiento reseñable en el extracto bicarbonatado (22,5 $\mu\text{g/L}$), mientras que el Al presenta enriquecimientos moderados en los tres extractos. El Pb presenta una pequeña movilidad hacia el sólido en las aguas sulfatadas (-2 $\mu\text{g/L}$).

El comportamiento de los metales pesados estudiados pone de manifiesto que la movilidad de estos elementos tiene lugar en los extractos clorurados para Cu, Fe, Ni, y en el extracto bicarbonatado para V. El Zn se retiene en el sólido, especialmente en el extracto clorurado (139 $\mu\text{g/L}$); fenómeno que también se observa en el Cr en los extractos clorurado y sulfatado. El Fe se enriquece en los extractos clorurado y bicarbonatado, mientras que se acumula en el sólido en el extracto sulfatado. Con respecto al Mo muestra enriquecimiento en los tres tipos de aguas, siendo más acusada la movilidad en el agua clorurada (71,9 $\mu\text{g/L}$) y en menor medida en la sulfatada (30,4 $\mu\text{g/L}$). También en agua sulfatada se ha observado escasa movilidad de Co (<10 $\mu\text{g/L}$) y retención de Mn en el sólido (4,28 $\mu\text{g/L}$).

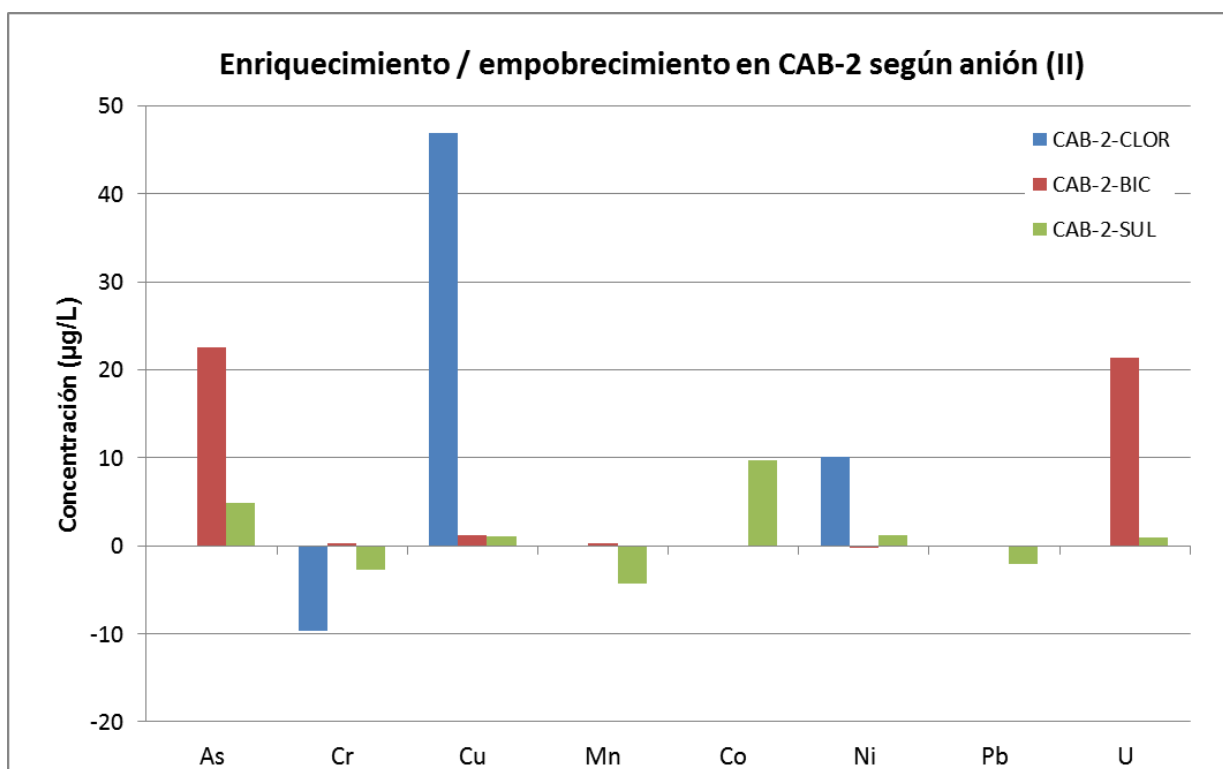
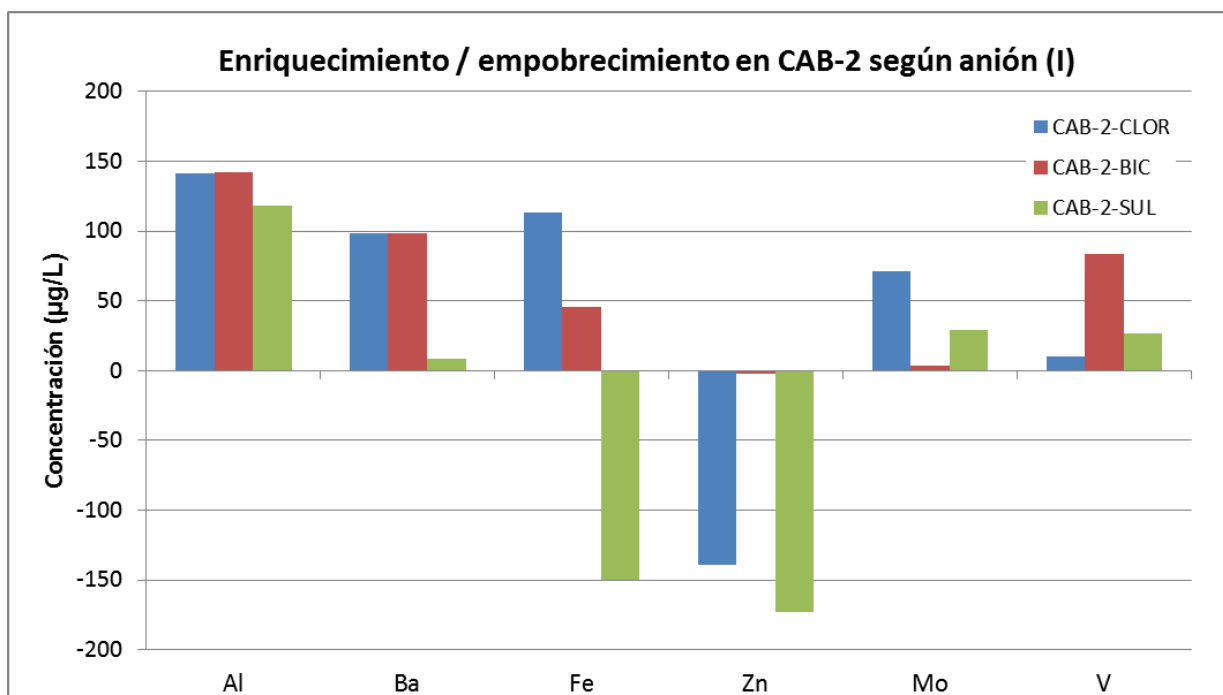


Figura 4. 38. Enriquecimientos/empobrecimientos de CAB-2 en función del anión empleado, en $\mu\text{g/L}$, excepto Ba, en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-1}$.

IV.2.2.1.4. Bentonita alumínica (ARC)

La tabla 4.36 recoge los resultados de la composición de elementos traza de los extractos de la bentonita alumínica ARC y los distintos tipos de agua mineral sintética empleada. La figura 4.39 muestra la comparación de los distintos extractos ARC, obtenidos tras la experimentación. Se observa que los mayores contenidos de elementos traza se encuentran en el extracto ARC-CLOR, destacando Ba, Al, Fe y Zn. El extracto ARC-BIC presenta el mayor contenido en Mo y el extracto ARC-SUL presenta los contenidos más bajos en elementos traza.

Tabla 4. 36. Composición del agua clorurada (CLOR), bicarbonatada (BIC) y sulfatada (SUL) tras el ensayo con ARC, en $\mu\text{g/L}$ a excepción de Na, en g/L.

	Al	Ba	As	Mo	U	Sb	Pb	V
CLOR	525,00	2913,00	26,60	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
BIC	319,00	38,10	71,10	146,00	15,80	2,30	< LD	14,70
SUL	97,70	35,80	49,50	4,20	0,80	1,30	16,60	9,20

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Na
CLOR	15,70	< LD	213	< LD	< LD	< LD	243	9,50
BIC	0,40	4,90	99,40	10,30	7,60	2,00	5,80	0,80
SUL	1,80	20,20	150,00	<LD	<LD	3,5	20,9	2,40

Los elementos potencialmente tóxicos que se movilizan principalmente son el Al y el Ba, destacando su enriquecimiento en el extracto clorurado (395 $\mu\text{g/L}$ y 2909 $\mu\text{g/L}$, respectivamente) y bicarbonatado (311 $\mu\text{g/L}$ y 2910 $\mu\text{g/L}$, respectivamente). El As presenta enriquecimiento especialmente en los extractos bicarbonatados (70,9 $\mu\text{g/L}$), mientras que el Pb solo presenta movilidad apreciable en el extracto sulfatado (12,6 $\mu\text{g/L}$).

Considerando los metales pesados, el Zn y el Cr se retienen en el sólido mayoritariamente en el extracto clorurado, mientras que el Ni solamente lo hace en el extracto sulfatado. El Cu presenta escasa movilidad (<2 $\mu\text{g/L}$) detectable en los extractos bicarbonatado y sulfatado, siendo retenido por el sólido en el clorurado. El V presenta enriquecimientos en los tres tipos de extractos. Con respecto al Fe se enriquece en los extractos clorurado y bicarbonatado, pero muestra retención en el sólido en el sulfatado. El Mo se moviliza en mayor cantidad al extracto bicarbonatado ($\Delta=145,6 \mu\text{g/L}$) al igual que el Co ($\Delta=10,1 \mu\text{g/L}$) mientras que el Mn lo hace en el extracto sulfatado ($\Delta=10,20 \mu\text{g/L}$).

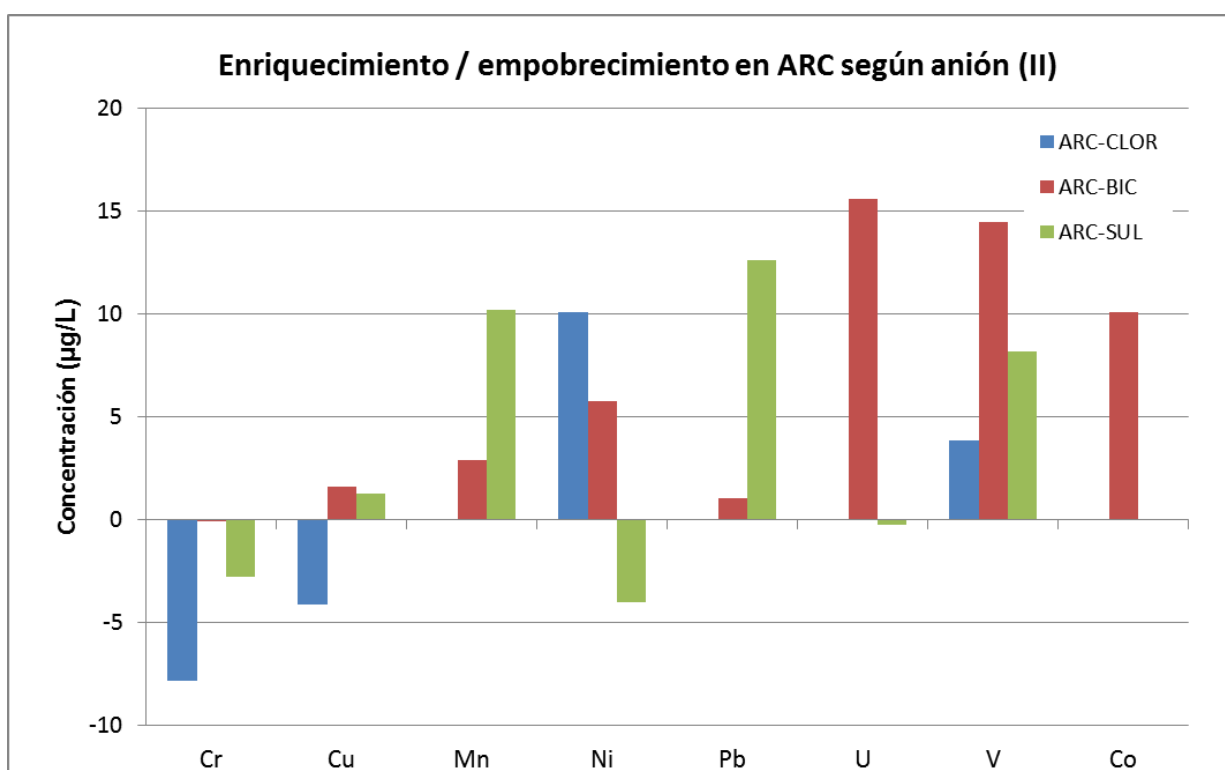
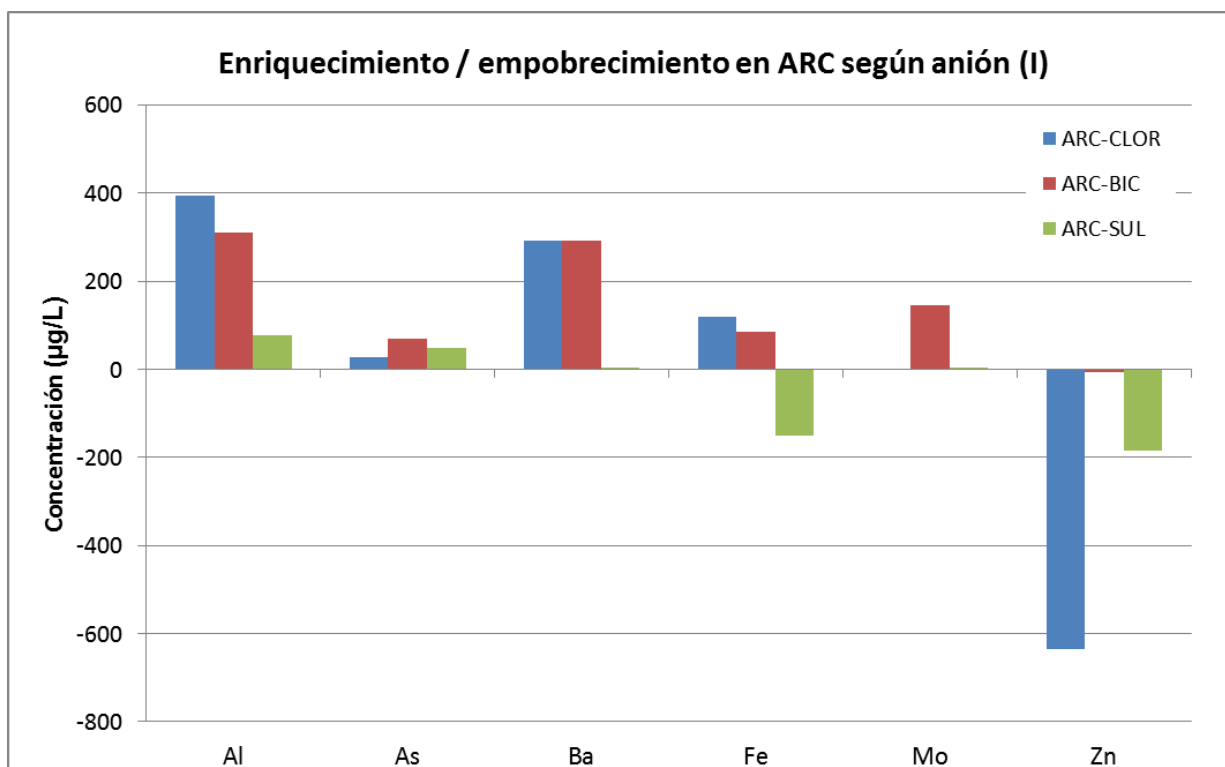


Figura 4. 39. Enriquecimientos/empobrecimientos de ARC en función del anión empleado, en $\mu\text{g/L}$, excepto Ba, en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-1}$.

IV.2.2.1.5. Bentonita alumínica (ESC)

La tabla 4.37 recoge los resultados de la composición de elementos traza de los extractos de la bentonita alumínica ESC y los distintos tipos de agua mineral sintética empleada. La figura 4.40 muestra la comparación de los distintos extractos ESC, obtenidos tras la experimentación. El extracto ESC-CLOR presenta los contenidos más altos de Ba, Al, Mn, Mo, Fe, Co, Ni, Cu y Zn. El extracto ESC-BIC presenta los mayores contenidos en U, V y As.

Tabla 4. 37. Composición del agua clorurada (CLOR), bicarbonatada (BIC) y sulfatada (SUL) tras el ensayo con ESC, en µg/L a excepción de Na, en g/L.

	Al	Ba	As	Mo	U	Sb	Pb	V
CLOR	1767,00	1950,00	67,30	180,00	< LD	< LD	< LD	21,50
BIC	78,60	35,60	205,00	20,60	18,90	0,70	< LD	115,00
SUL	839,00	46,10	115,00	9,60	1,50	0,50	2,50	48,10

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Na
CLOR	14,50	226,00	1359,00	70,90	225,00	58,40	262,00	9,70
BIC	0,80	2,10	< LD	0,70	1,70	1,60	10,20	1,00
SUL	1,80	36,80	667,00	6,40	5,00	5,10	28,80	2,40

En los elementos potencialmente tóxicos se ha observado principalmente movilidad de Ba, y Al, el primero en el extracto clorurado y el tercero en los extractos clorurado y bicarbonatado. Es reseñable que el enriquecimiento del Al en el extracto sulfatado (819 µg/L) presenta mayor concentración que el bicarbonatado (71,37 µg/L). El As se moviliza de manera más acusada en el extracto bicarbonatado (204,8 µg/L), mientras que el Pb no presenta movilidad en agua clorurada o bicarbonatada y apenas se produce una leve retención de éste por parte del sólido (-1,46µg/L).

El análisis de los metales pesados ha puesto de manifiesto la movilidad de V y Cu en los tres extractos analizados y de Fe en el extracto clorurado. En el extracto clorurado, y en menor medida en el extracto sulfatado, se observa movilidad de Mn, Co y Mo. La movilidad de V es más favorable en el extracto bicarbonatado (114,76 µg/L) y para el Cu en el clorurado (44,3 µg/L). El Zn muestra retención en el sólido en todos los extractos, destacando particularmente en el agua clorurada. Con respecto a Ni y Cr no presentan movilidad en el extracto clorurado (<1 µg/L) pero tienden a retenerse en el sólido en los extractos bicarbonatado y sulfatado.

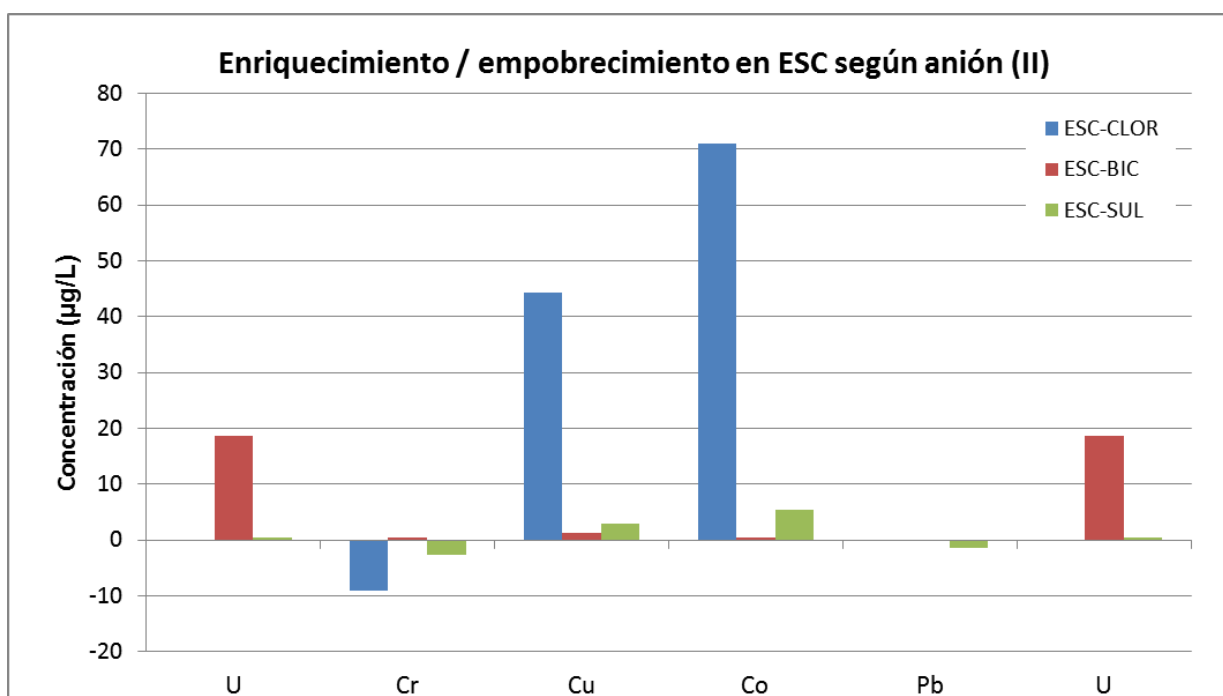
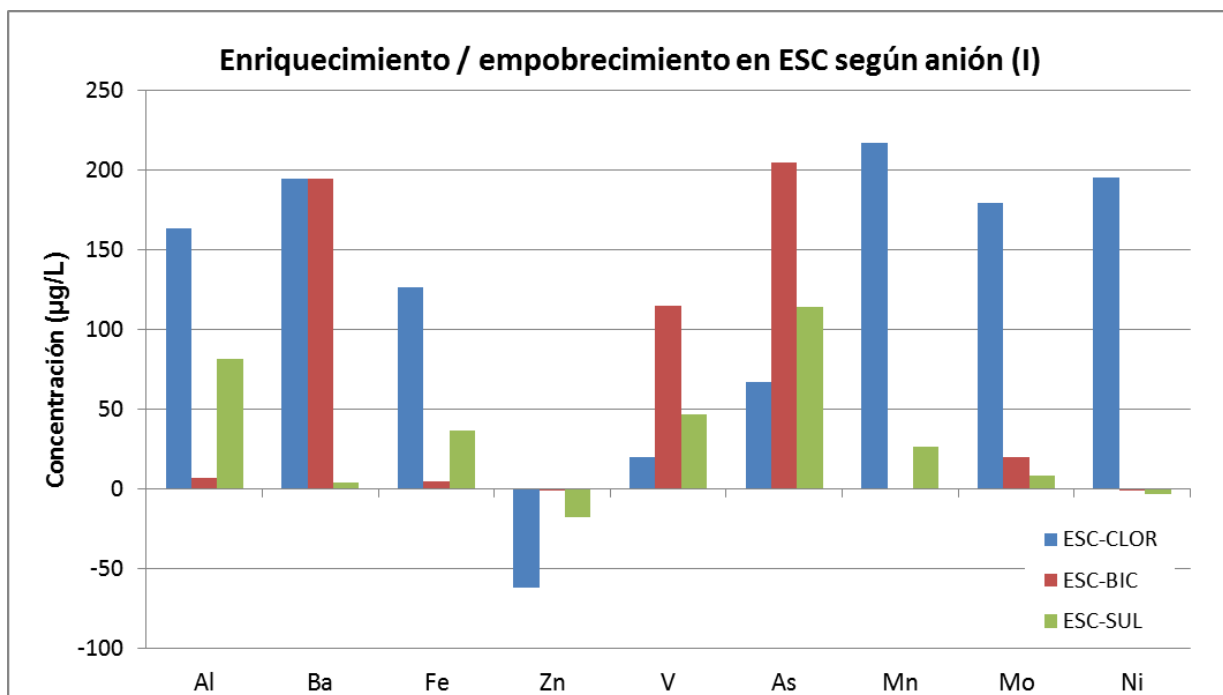


Figura 4. 40. Enriquecimientos/empobrecimientos de ESC en función del anión empleado, en µg/L, excepto Ba, Fe, Al y Zn, en µg/L·10⁻¹.

IV.2.2.2. Conductividad y pH.

La medida de pH indica que las aguas salinas sintéticas iniciales que tenían un carácter ligeramente básico (8,64-9,34), sufren modificaciones tras la experimentación. Como se observa en la tabla 4.38 las aguas cloruradas (CLOR) tienden hacia pH menos básicos, especialmente con la muestra MAG. En las aguas sulfatadas (SUL), se observa un descenso de pH muy leve en MAG, YUN-1 y ESC, pero un ligero incremento en CAB-2 y ARC. Con respecto a las aguas bicarbonatadas (BIC), se

produce un aumento de pH para todos los ensayos a excepción de ESC que muestra un ligero descenso.

Tabla 4. 38. Medida de pH en las aguas iniciales y tras la experimentación.

pH			
	<i>CLOR</i>	<i>SUL</i>	<i>BIC</i>
<i>Inicial</i>	8,64	8,73	9,34
<i>MAG</i>	7,43	8,25	9,20
<i>CAB-2</i>	8,72	9,18	9,42
<i>YUN-1</i>	8,06	8,32	9,13
<i>ARC</i>	8,10	8,81	9,00
<i>ESC</i>	8,12	8,43	8,45

Con respecto a las conductividades (tabla 4.39) medidas en los experimentos con aguas sintéticas cloruradas, se observa que inicialmente la conductividad es bastante elevada, ya que se trata de aguas muy salinas. Todos los experimentos llevados a cabo con estas aguas han dado como resultado un aumento de la conductividad de las mismas, lo que indica una liberación de iones por parte de las arcillas al medio acuoso. Puede observarse también que los valores de conductividad de los distintos ensayos son muy similares y apenas varían los unos de los otros.

En las conductividades medidas en los experimentos con aguas sintéticas bicarbonatadas, se ha observado un descenso de la conductividad en los ensayos con MAG, YUN-1, ARC y ESC, lo que indicaría una retención de iones por parte de las arcillas o precipitación de sales, solo en el ensayo con CAB-2 aumentó ligeramente la conductividad medida.

Por lo que respecta a las aguas sintéticas sulfatadas las conductividades medidas indican una variación muy leve en la misma. Los experimentos con CAB-2, ARC y ESC presentan una conductividad ligeramente superior a la inicial mientras que disminuye en los realizados con MAG y YUN-1.

Tabla 4. 39. Resultados de Conductividad (mS/cm).

Conductividades (mS/cm)					
<i>Agua CLOR</i>	35,50	<i>Agua BIC</i>	4,24	<i>Agua SUL</i>	9,20
<i>MAG</i>	39,90	<i>MAG</i>	2,66	<i>MAG</i>	9,13
<i>CAB-2</i>	40,20	<i>CAB-2</i>	4,41	<i>CAB-2</i>	9,68
<i>YUN-1</i>	41,50	<i>YUN-1</i>	2,72	<i>YUN-1</i>	9,03
<i>ARC</i>	41,00	<i>ARC</i>	2,87	<i>ARC</i>	9,91
<i>ESC</i>	41,00	<i>ESC</i>	3,76	<i>ESC</i>	9,78

IV.2.3. Aspectos mineralógicos, superficie específica BET y granulometría

IV.2.3.1. Mineralogía total

Las figuras 4.41 a 4.45 muestran los difractogramas comparados de muestra total de las bentonitas en función del agua ensayada y la tabla 4.40 recoge los resultados de la mineralogía total. Globalmente no se han encontrado diferencias importantes en los componentes de la mineralogía total solo los derivados de la cristalización de sales y modificaciones cristal químicas en las

esmeclitas. Así, es frecuente la presencia de halita (2,82 Å) en las muestras de aguas cloruradas y la presencia de reflexiones alrededor de 7,60 Å de yeso en las aguas sulfatadas. También se observa, que la reflexión d(001) de la esmeclita se desplaza en todo los casos desde aproximadamente 14-15 Å hasta 12-12,5 Å. La excepción es CAB-2 que en la muestra de partida el valor de esta reflexión ya era del orden de 12-13 Å.

Tabla 4. 40. Mineralogía total de las muestras iniciales y tras la experimentación (en % w/w).

	F	Q	Ca	Do	Pl	Fk	Ha	A	Z	Y
MAG	96	1			2	1			Id	
MAG-CLOR	88	1			3	2	6		Id	
MAG-BIC	92	2			3	3			Id	
MAG-SUL	90	2			3	3			Id	2
YUN-1	96	3			<1	<1				
YUN-CLOR	87	3			1	1	8			
YUN-BIC	95	3			1	1				
YUN-1-SUL	92	4			1	1				2
ARC	86	2			12				Id	
ARC-CLOR	83	2			10		5		Id	
ARC-BIC	86	2			12				Id	
ARC-SUL	85	2			11				Id	2
ESC	80	3	6	1	8			1	1	
ESC-CLOR	72	4	7	2	8		5	1	1	
ESC-BIC	80	3	6	1	7			1	2	
ESC-SUL	78	3	6	1	8			1	1	2
CAB-2	77	4	11	3	5					
CAB-2-CLOR	70	4	10	5	5		6			
CAB-2-BIC	77	4	10	4	5					
CAB-2-SUL	75	4	11	4	4					2

Leyenda: F. Filosilicatos, Q. Cuarzo, Ca. Calcita, Do. Dolomita, Pl. Plagioclasas, Fk. Feldespatos Potásicos, Ha. Halita. A. Anfíbol, Z. Ceolitas, Y. Yeso.

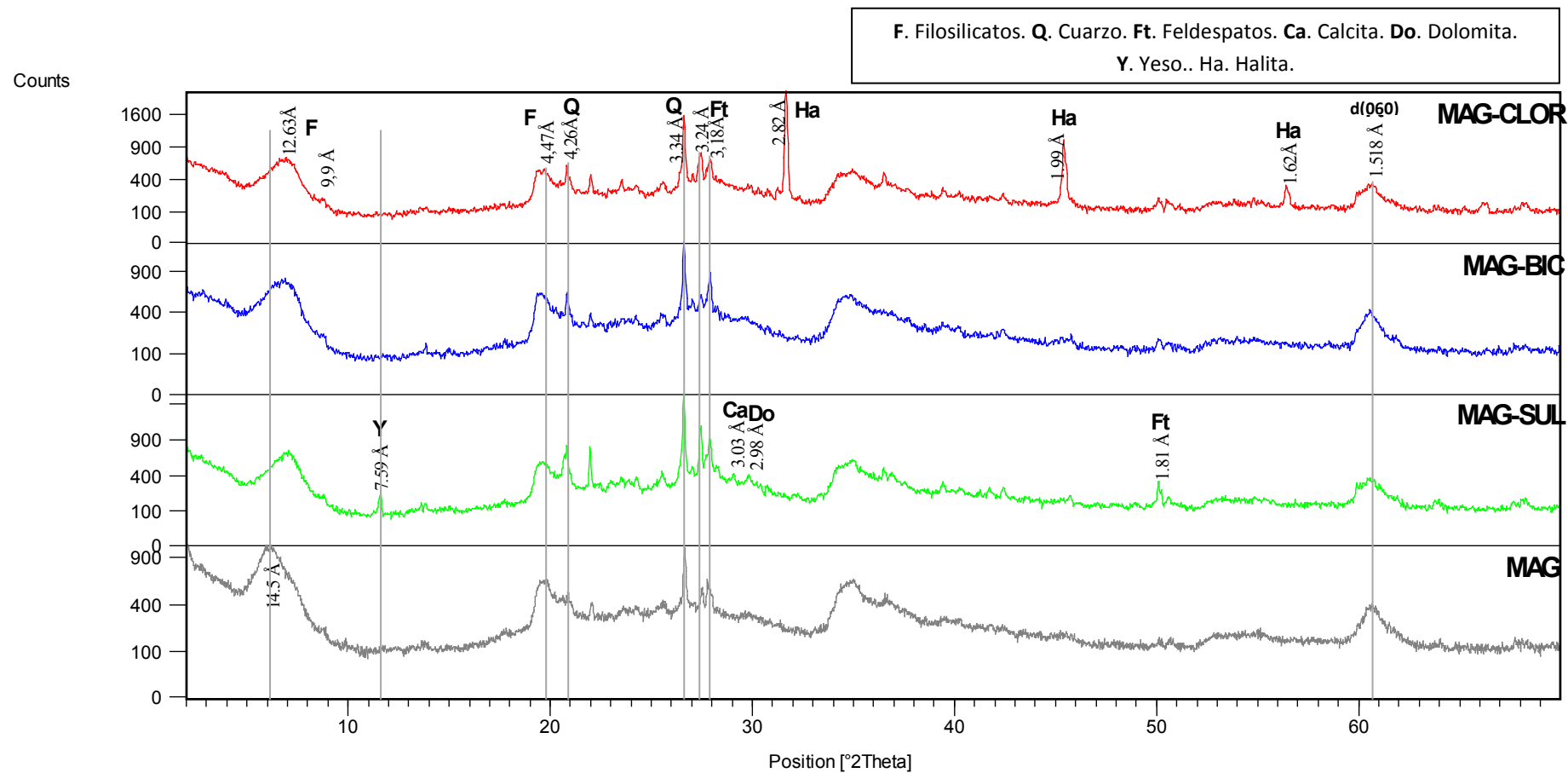


Figura 4. 41. Montaje comparativo de las muestras MAG.

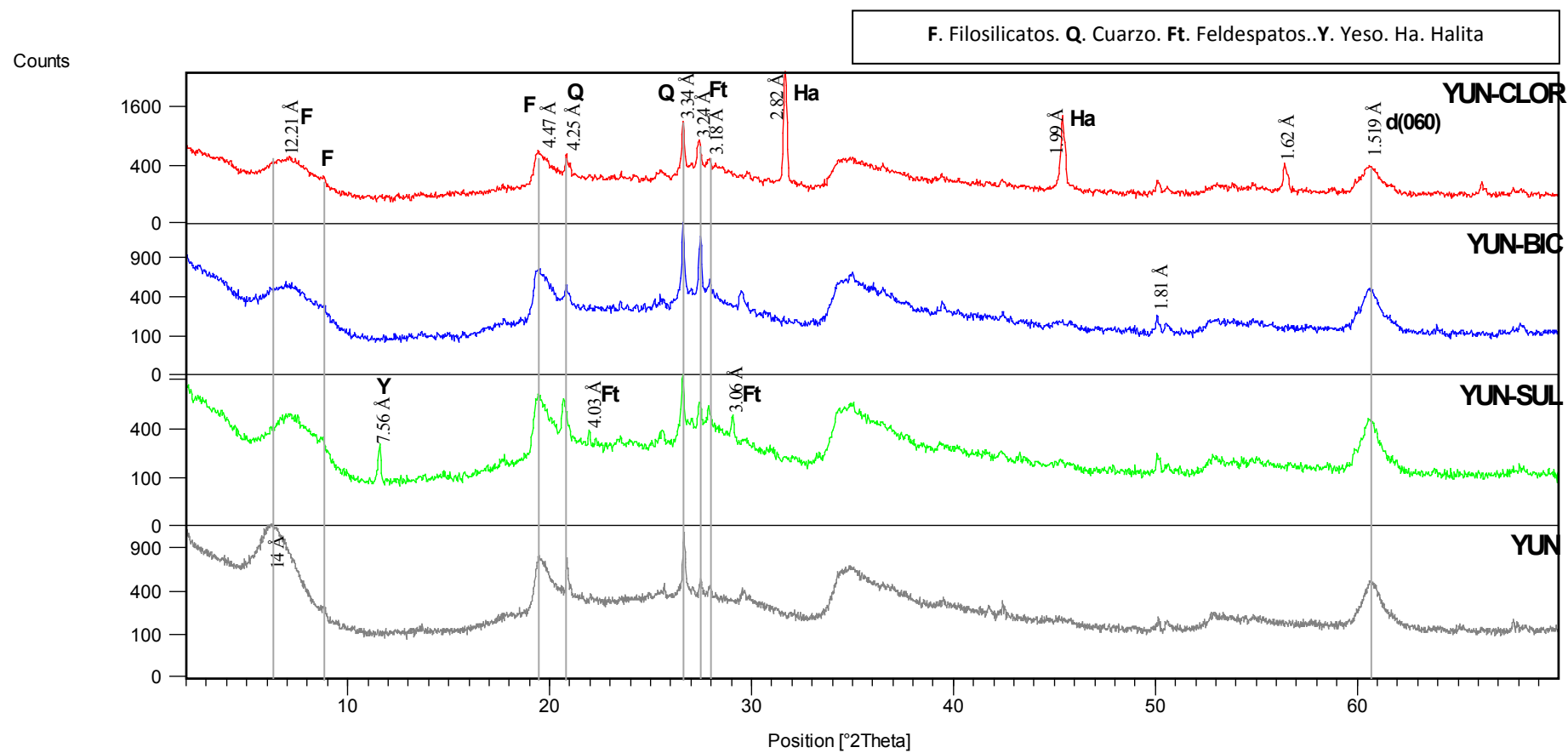


Figura 4. 42. Montaje comparativo de las muestras YUN-1.

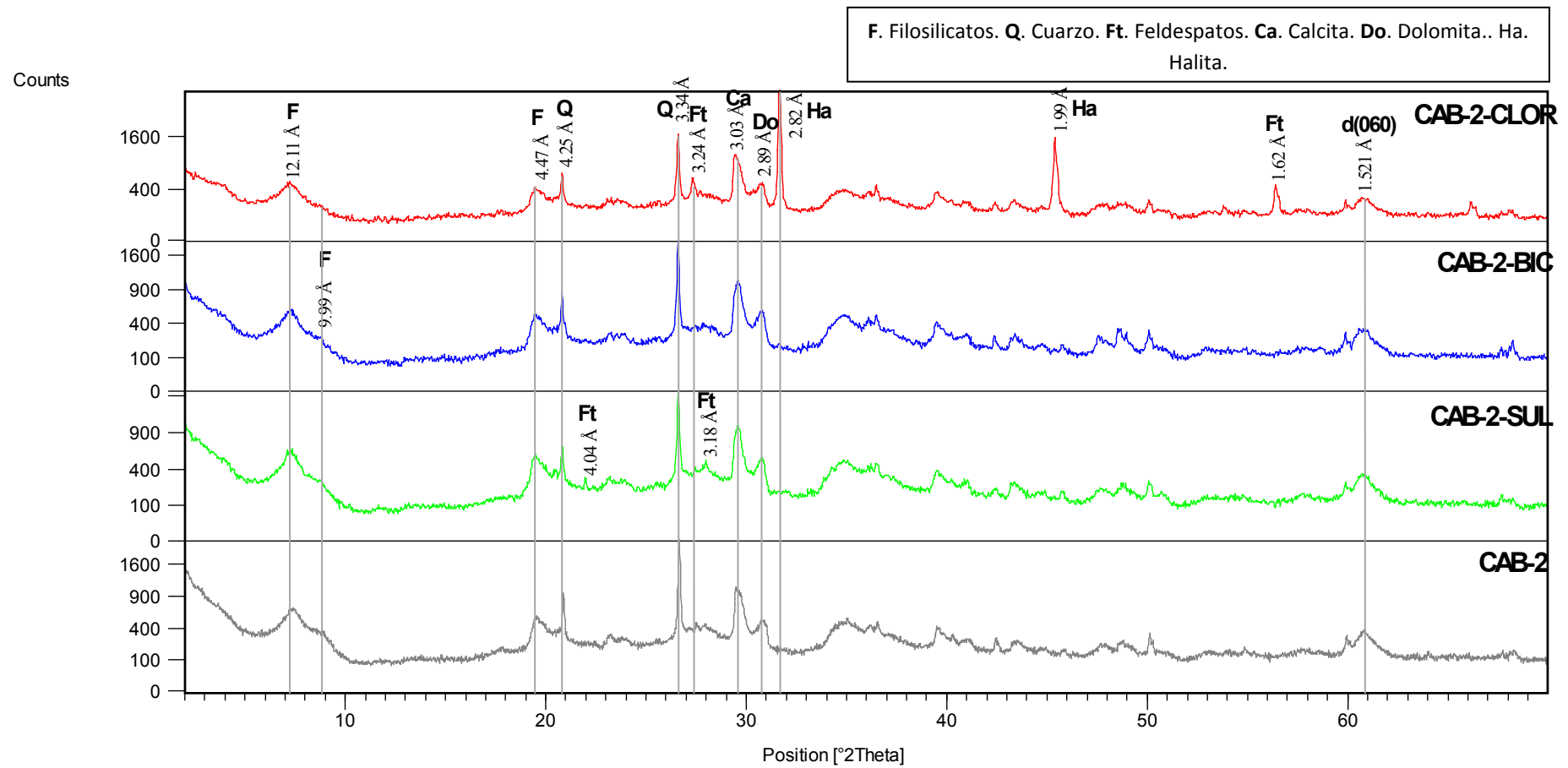


Figura 4. 43. Montaje comparativo de las muestras CAB-2.

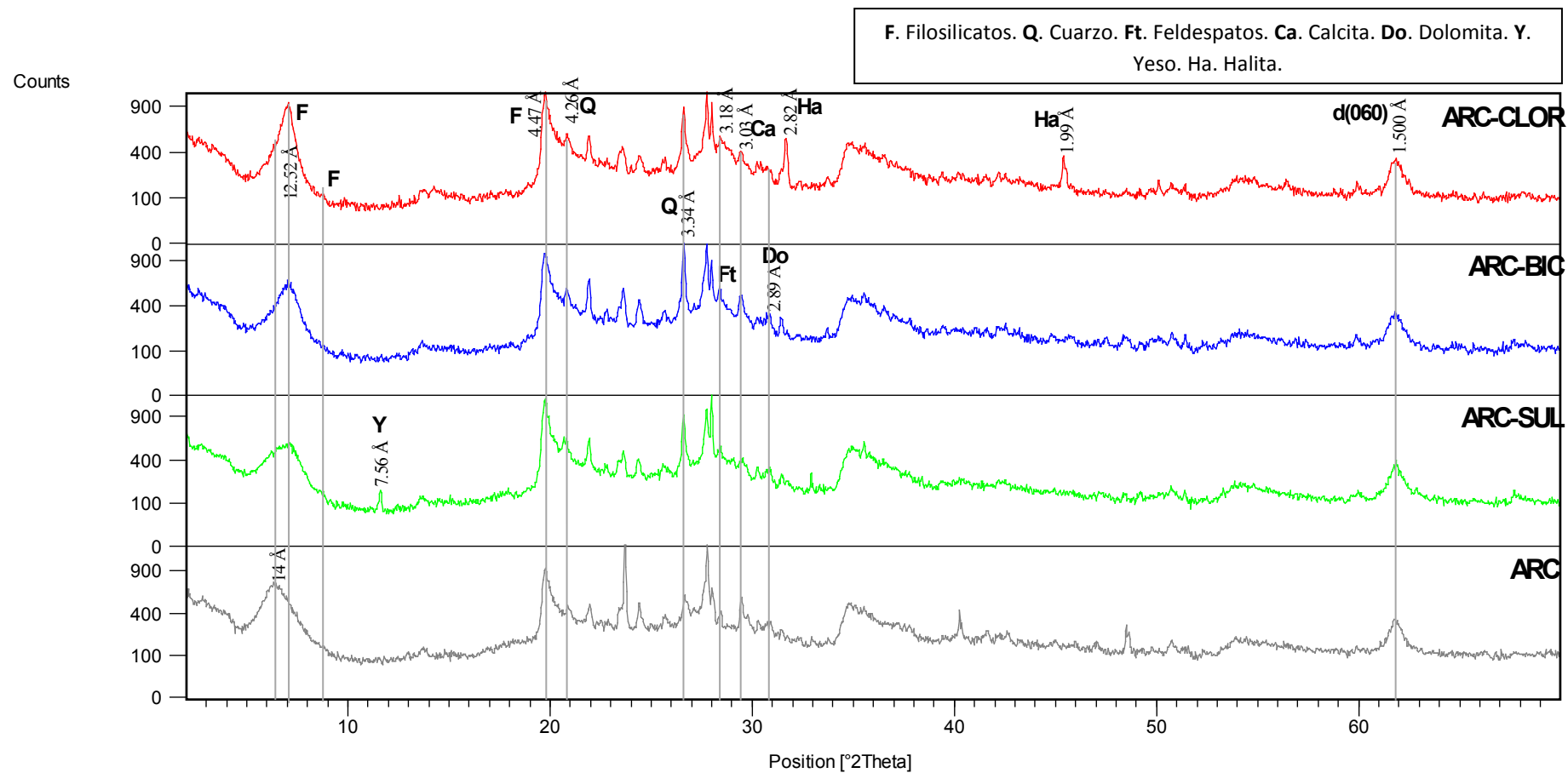


Figura 4. 44. Montaje comparativo de las muestras ARC.

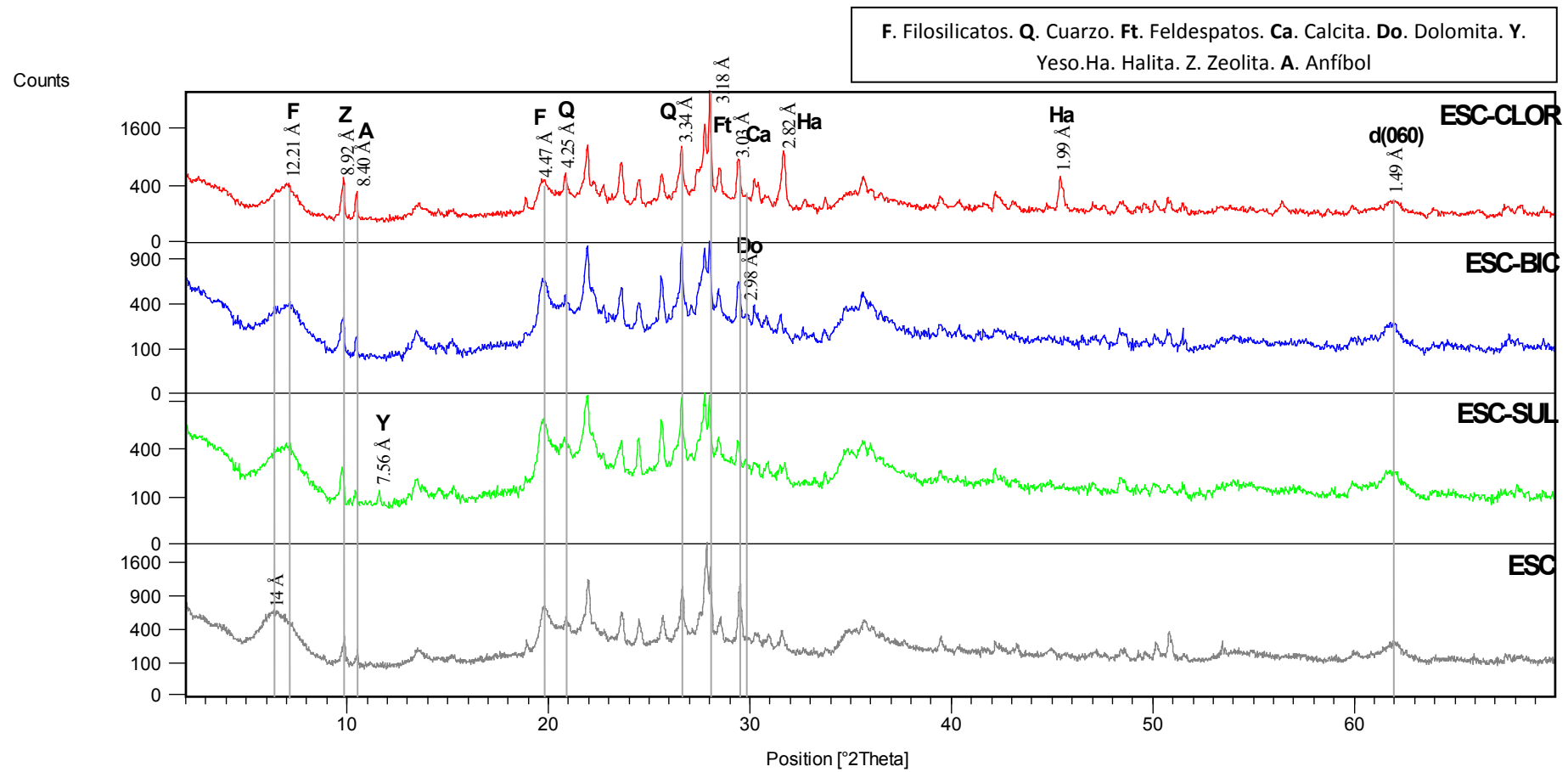


Figura 4. 45. Montaje comparativo de las muestras ESC.

IV.2.3.2. Mineralogía de la fracción arcillosa

IV.2.3.2.1. Bentonitas magnésicas (MAG)

La tabla 4.41 muestra la mineralogía de la fracción arcilla para la muestra MAG inicial y ensayada con distintas aguas minerales sintéticas. La figura 4.46 representa los diagramas de la fracción arcilla solvatados con etilenglicol para la muestra MAG inicial y tras los distintos ensayos.

Tabla 4. 41. Mineralogía de la fracción arcillosa de la muestra MAG inicial y ensayadas.

	Esmectita	Illita	Caolinita	FWHM(Esmectita)	FWHM(Illita)
<i>Inicial</i>	85	13	2	1,346º	0,282º
<i>MAG (CLOR)</i>	87	13	Id	1,039º	0,179º
<i>MAG (BIC)</i>	87	13	Id	1,167º	0,179º
<i>MAG (SUL)</i>	87	13	Id	1,793º	0,625º

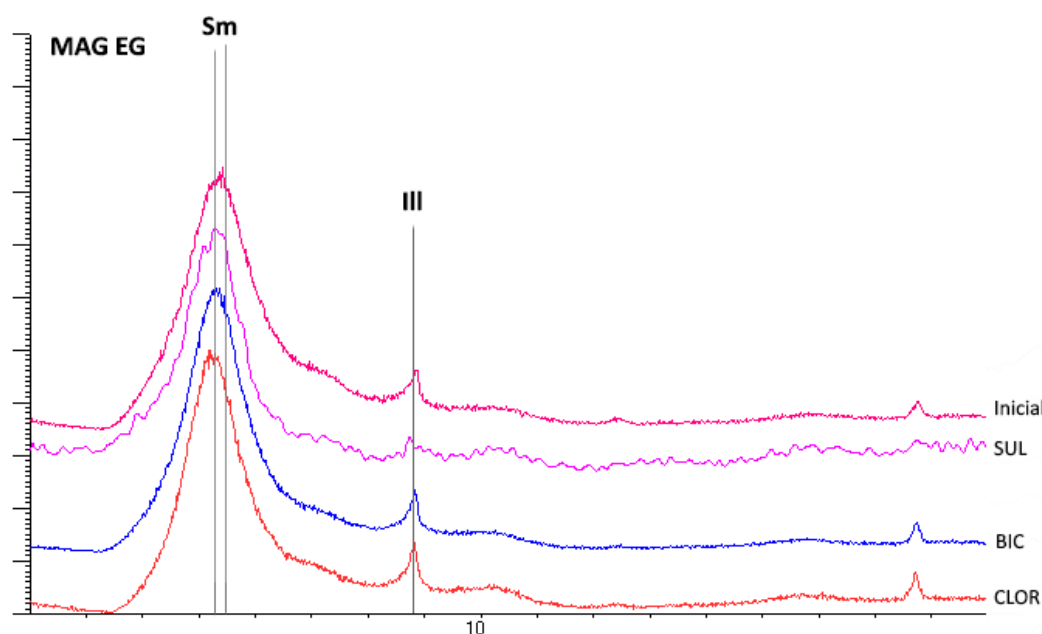


Figura 4. 46. Agregados orientados con etilenglicol de la muestra MAG inicial y ensayadas.

Apenas se observan variaciones en el porcentaje de la esmectita e illita en función del tipo de agua empleada. El escaso porcentaje de caolinita disminuye respecto al contenido inicial. Se observa también que el valor de la medida FWHM desciende en las muestras ensayadas con agua clorurada y bicarbonatada, pero parece ligeramente superior en la sulfatada.

IV.2.3.2.2. Bentonitas magnésicas (YUN-1)

La tabla 4.42 muestra la mineralogía de la fracción arcilla para las muestras YUN-1 inicial y ensayadas con las aguas minerales sintéticas. La figura 4.47 representa los diagramas de la fracción arcilla solvatados con etilenglicol para la muestra YUN-1 inicial y tras los distintos ensayos.

Tabla 4. 42. Mineralogía de la fracción arcillosa de la muestra YUN-1 inicial y ensayadas.

	Esmeclita	Illita	FWHM(Esmeclita)	FWHM(Illita)
Inicial	94	6	1,286º	0,371º
YUN-1 (CLOR)	90	10	1,286º	0,242º
YUN-1 (BIC)	92	8	1,156º	0,124º
YUN-1 (SUL)	94	6	1,378º	0,276º

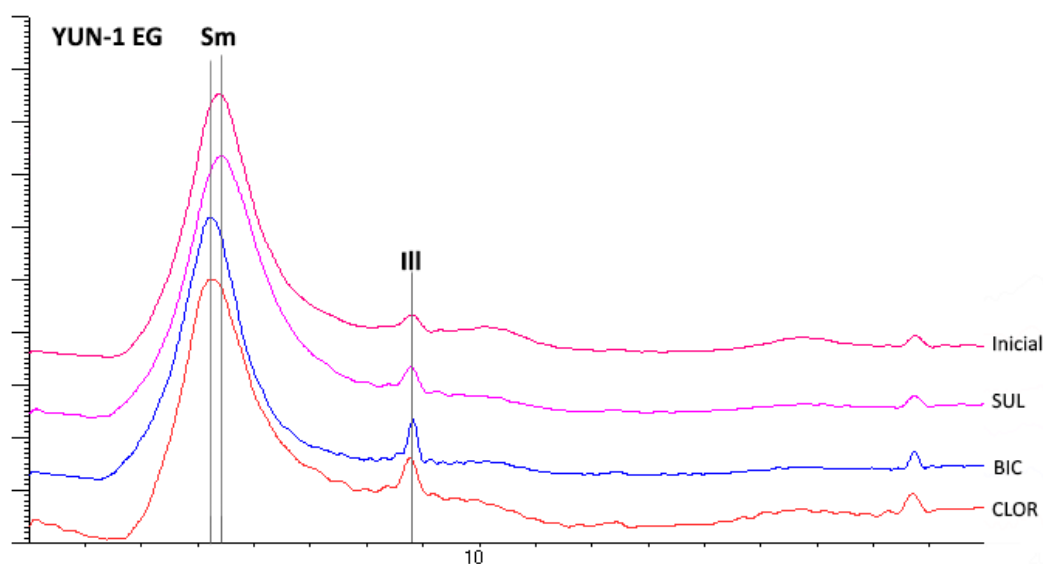


Figura 4. 47. Agregados orientados con etilenglicol de la muestra YUN-1 inicial y ensayadas.

Se observan algunas variaciones en el porcentaje de illita, lo que provoca una disminución de esmeclita aunque los valores, en general no varían de manera significativa. Apenas se produce desplazamiento del pico de esmeclita en los tratamientos. Además, el valor del FWHM de la esmeclita desciende en los ensayos con aguas CLOR y BIC, pero aumenta en SUL, indicando en éste menor cristalinidad. De igual manera sucede con el FWHM de la illita.

IV.2.3.2.3. Bentonitas magnésicas (CAB-2)

La tabla 4.43 muestra la mineralogía de la fracción arcilla para las muestras CAB-2 inicial y ensayadas con las aguas minerales sintéticas. La figura 4.48 representa los diagramas de la fracción arcilla solvatados con etilenglicol para la muestra CAB-2 inicial y tras los distintos ensayos.

Tabla 4. 43. Mineralogía de la fracción arcillosa de la muestra CAB-2 inicial y ensayadas.

	Esmectita	Illita	Sepiolita	FWHM(Esmectita)	FWHM(Illita)
<i>Inicial</i>	91	9	Id	1,259º	0,208º
<i>CAB-2 (CLOR)</i>	91	9	Id	1,249º	0,300º
<i>CAB-2 (BIC)</i>	90	10	Id	1,318º	0,341º
<i>CAB-2 (SUL)</i>	91	9	Id	1,701º	0,458º

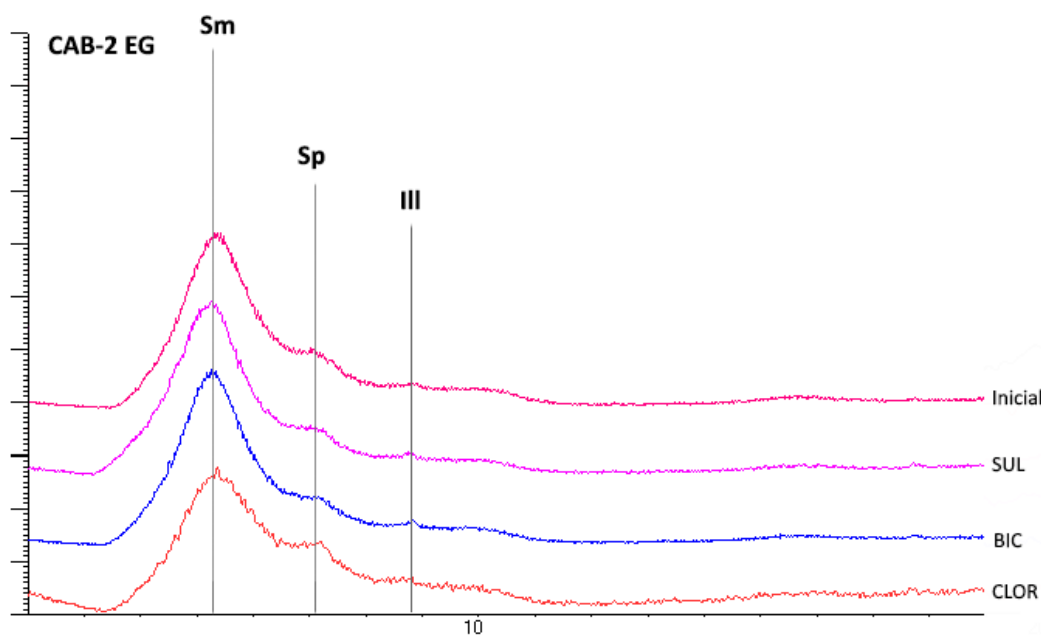


Figura 4. 48. Diagramas glicolados de la muestra CAB-2 inicial y ensayadas.

Apenas se observan variaciones en los porcentajes de esmectita e illita. Tampoco hay variaciones del pico de sepiolita encontrado aproximadamente a 12.3Å. El valor de FWHM se mantiene en el experimento con agua CLOR, pero aumenta en los otros, indicando menor cristalinidad de la esmectita. De manera similar se observa para la illita.

IV.2.3.2.4. Bentonitas alumínicas (ARC)

La tabla 4.44 muestra la mineralogía de la fracción arcilla para las muestras ARC inicial y ensayadas con las aguas minerales sintéticas. La figura 4.49 representa los diagramas de la fracción arcilla solvatados con etilenglicol para la muestra ARC inicial y tras los distintos ensayos.

Tabla 4. 44. Mineralogía de la fracción arcillosa de la muestra ARC inicial y ensayadas.

	Esmectita	FWHM(Esmectita)
<i>Inicial</i>	100	1,125º
<i>ARC (CLOR)</i>	100	1,063º
<i>ARC (BIC)</i>	100	1,535º
<i>ARC (SUL)</i>	100	1,535º

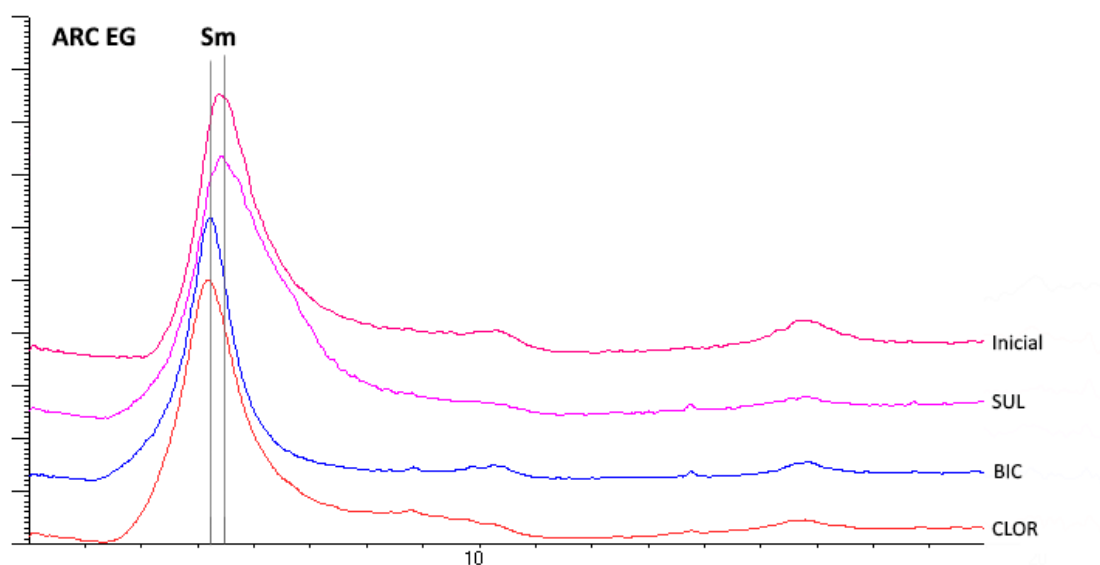


Figura 4. 49. Diagramas glicolados de la muestra ARC inicial y ensayadas.

No se observan variaciones mineralógicas importantes en los ensayos, exceptuando el desplazamiento del pico de la esmectita a ángulos más altos en los ensayos con agua BIC y CLOR (mejor hinchamiento con etilenglicol). Además, el FWHM de la muestra ensayada con agua CLOR disminuye respecto al inicial, indicando mayor cristalinidad. Los otros dos ensayos presentan la tendencia contraria.

IV.2.3.2.5. Bentonitas aluminicas (ESC)

La tabla 4.45 muestra la mineralogía de la fracción arcilla para las muestra ESC inicial y ensayada con las aguas minerales sintéticas. La figura 4.50 representa los diagramas de la fracción arcilla solvatados con etilenglicol para la muestra ESC inicial y tras los distintos ensayos.

Tabla 4. 45. Mineralogía de la fracción arcillosa de la muestra ESC inicial y ensayadas.

	Esmeclita	Illita	FWHM(Esmeclita)
Inicial	100	Id	1,002º
ESC (CLOR)	100	Id	1,612º
ESC (BIC)	100	Id	1,333º
ESC (SUL)	100	Id	2,070º

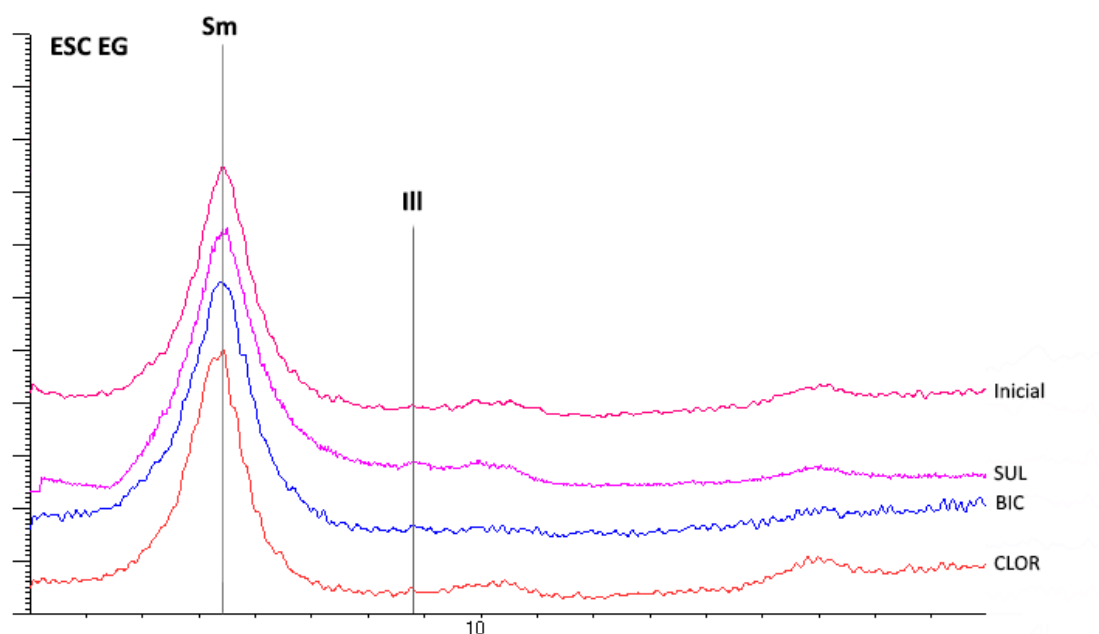


Figura 4. 50. Diagramas gicolados de la muestra ESC inicial y ensayadas.

No se observan variaciones mineralógicas en la fracción arcillosa. Con respecto al FWHM, se observa que aumenta ligeramente en todos los ensayos, indicando menor cristalinidad.

V.2.3.3. Superficie específica (B.E.T)

La tabla 4.46 recoge los resultados de superficie específica de las bentonitas magnésicas y las bentonitas alumínicas iniciales y ensayadas con agua CLOR, BIC y SUL.

Tabla 4. 46. Valores de superficie específica (en m^2/g) de las bentonitas ensayadas

	Bentonitas magnésicas			Bentonitas alumínicas	
	MAG	YUN-1	CAB-2	ESC	ARC
Inicial	161	145	164	72	67
Agua CLOR	137	127	140	74	65
Agua BIC	159	143	143	80	74
Agua SUL	144	123	143	73	69

IV.2.3.3.1. Bentonitas magnésicas (MAG)

Se observa que el mayor valor de superficie específica se obtiene para la muestra MAG-BIC con $159 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el menor, se obtiene para MAG-CLOR con $137 \text{ m}^2/\text{g}$. Comparado con el valor inicial, se observa un descenso de la superficie específica especialmente con aguas cloruradas y sulfatadas.

IV.2.3.3.2. Bentonitas magnésicas (YUN-1)

Las superficies específicas medidas en las muestras YUN-1 tras los ensayos indican que la mayor superficie específica se encuentra en el ensayo con agua BIC ($143 \text{ m}^2/\text{g}$), mientras que la menor se ha encontrado en el ensayo con agua SUL ($123 \text{ m}^2/\text{g}$). Comparando con la superficie específica inicial, se ha producido un descenso en los tres ensayos, siendo menos acusado en el experimento con agua BIC, ya que no se ha producido ningún precipitado.

IV.2.3.3.3. Bentonitas magnésicas (CAB-2)

Se observa que las muestras ensayadas con agua BIC y con agua SUL presentan la misma superficie específica ($143 \text{ m}^2/\text{g}$), mientras que el menor valor de superficie específica se ha encontrado en el ensayo con agua CLOR ($140 \text{ m}^2/\text{g}$). Comparando con el valor de superficie específica inicial, se ha producido un descenso de superficie específica.

IV.2.3.3.4. Bentonitas alumínicas (ARC)

El mayor valor de superficie específica se ha medido en el ensayo con agua BIC ($74 \text{ m}^2/\text{g}$), mientras que el ensayo con agua CLOR presenta la superficie específica más baja ($65 \text{ m}^2/\text{g}$). Al comparar con el valor de superficie específica inicial ($67 \text{ m}^2/\text{g}$), los ensayos con agua CLOR y SUL se sitúan por debajo de este valor, mientras que el ensayo BIC presenta un valor mayor.

IV.2.3.3.5. Bentonitas alumínicas (ESC)

Los valores de superficie específica medidos para las muestras ESC tras su ensayo en diferentes aguas minerales sintéticas indican que las superficies específicas para las muestras presentan valores muy similares en agua CLOR y SUL ($74 \text{ m}^2/\text{g}$ y $73 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente) mientras que en agua BIC presenta el valor más alto con $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Comparando con el valor de superficie específica inicial ($72 \text{ m}^2/\text{g}$) se ha producido un ligero aumento en todos los ensayos.

La figura 4.51 muestra la superficie específica de todas las muestras ensayadas. En conjunto se observa que las muestras que mayor superficie específica presentan son la muestra CAB-2 en agua CLOR y la muestra MAG en agua BIC, y las que menor superficie presentan son las muestras ARC y ESC. En general se observa que la superficie específica BET presenta mayores valores en las muestras ensayadas con agua bicarbonatada.

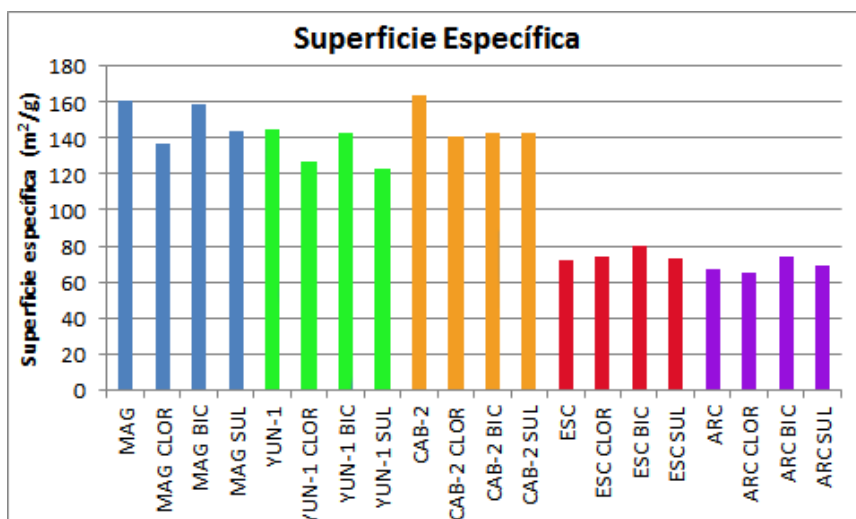


Figura 4. 51. Superficie específica de las muestras ensayadas en ensayo de aniones.

Comparado con la muestra inicial se observa globalmente una disminución de la superficie específica BET en las bentonitas magnéticas y un ligero incremento en las bentonitas aluminicas.

IV.2.3.4. Análisis granulométrico

IV.2.3.4.1. Bentonitas magnéticas (MAG)

La figura 4.52 muestra el diagrama de porcentaje acumulado del análisis granulométrico de la bentonita MAG ensayada con las aguas CLOR, BIC y SUL. Puede observarse que las curvas presentan un trazado similar con algunas variaciones en la zona entre 0,1 mm y 0,01 mm finalizando de manera muy similar en la zona cercana a 0,002 mm. El porcentaje de paso a 0,002 mm (arcillas) de las muestras MAG-CLOR, MAG-BIC y MAG-SUL es de 91,3%, 91,6% y 91%, respectivamente.

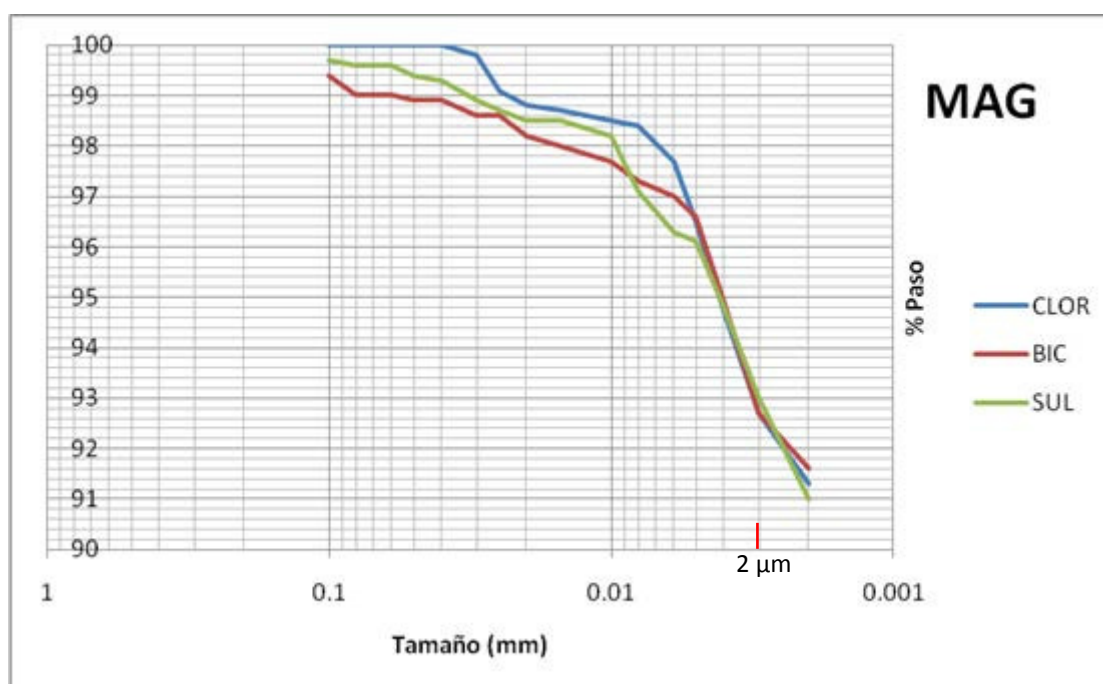


Figura 4. 52. Diagrama de porcentaje de paso acumulado de MAG en los distintos tratamientos.

La tabla 4.47 muestra la distribución granulométrica de las muestras MAG en función del tipo de agua. Todas las muestras son mayoritariamente arcillas, donde MAG-SUL tiene el porcentaje más bajo (91%) y MAG-BIC el más alto (91,6%). MAG-BIC y MAG-SUL presentan contenidos inferiores al 1% en la fracción arena mientras que en MAG-CLOR no hay presencia en esta fracción. Todas las muestras presentan granulometría de limos, siendo mayor la presencia de éstos en MAG-CLOR (8,7%) y en MAG-SUL (8,6%). MAG-BIC, por lo tanto, presenta el menor porcentaje en limos de las bentonitas MAG ensayadas. Comparado con valores iniciales se ha producido disgregación de fracción arena y limo, aumentando el porcentaje de la distribución de arcilla.

Tabla 4. 47. Distribución granulométrica de las muestras MAG ensayadas.

(%)	MAG	MAG-CLOR	MAG-BIC	MAG-SUL
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,0
Arena (>63 μm \leq 2 mm)	1,60	0,00	1,00	0,40
Limo (>2\leq63 μm)	12,10	8,70	7,40	8,60
Arcilla (\leq2 μm)	86,30	91,30	91,60	91,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

IV.2.3.4.2. Bentonitas magnésicas (YUN-1)

La figura 4.53 muestra el diagrama de porcentaje acumulado del análisis granulométrico de la bentonita YUN-1 ensayada con las aguas CLOR, BIC y SUL. Se observan diferencias significativas en el diagrama de porcentaje de paso acumulado. Las líneas a partir de 0,01 mm tienden a comportarse de manera diferente, de manera que finalmente hay una diferencia significativa entre el porcentaje de paso que es capaz de atravesar 0,002 mm en función del ensayo. De esta manera las muestras YUN-1-CLOR y YUN-1-BIC presentan un porcentaje de paso en esa abertura muy similar (94,50% y 93,5% respectivamente) mientras que en YUN-1-SUL sólo es del 86,9%.

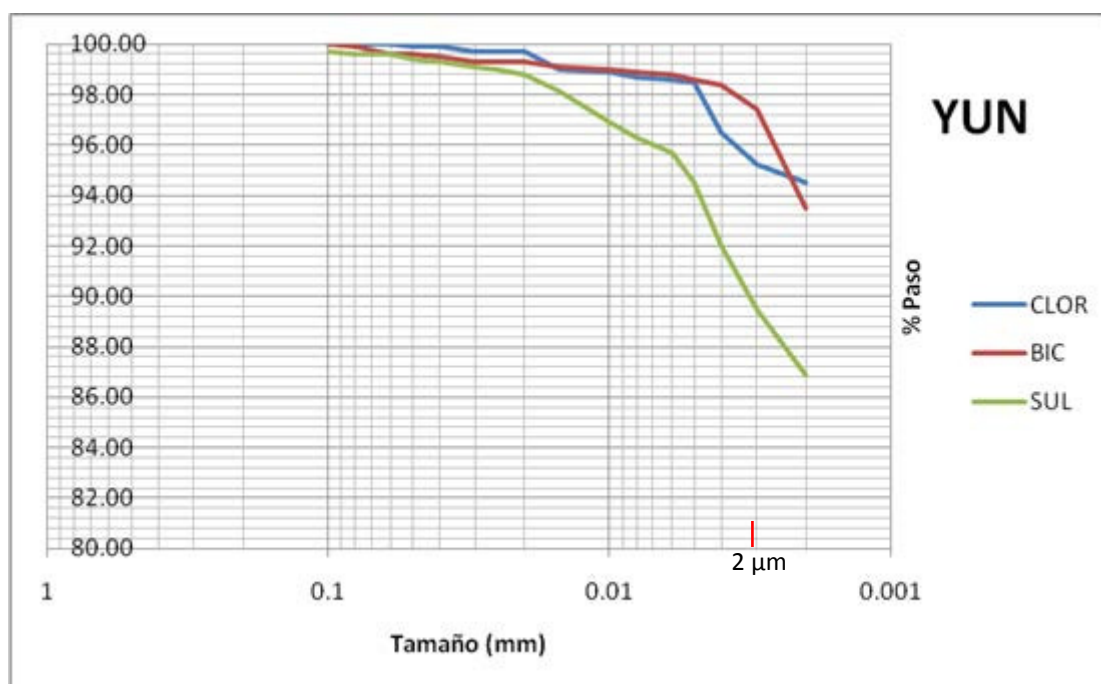


Figura 4. 53. Diagrama de porcentaje de paso acumulado de YUN-1 en los distintos tratamientos.

La tabla 4.48 muestra la distribución granulométrica de las muestras YUN-1 en función del tipo de agua. Se observa que el mayor porcentaje se obtiene en la fracción arcilla para todos los tipos de aguas, donde YUN-1-CLOR tiene el porcentaje más alto (94,5%) y YUN-1-SUL el más bajo (86,9%). Todas las muestras ensayadas presentan porcentajes inferiores al 0,5% de la fracción arena. El contenido en fracción limo es relativamente bajo alcanzando en la muestra YUN-1-SUL el 12,7%. Comparado con los valores iniciales, se ha producido un aumento de la fracción arcilla por disgregación de la fracción arena y limo, sobre todo en el ensayo CLOR.

Tabla 4. 48. Distribución granulométrica de las muestras YUN-1 ensayadas.

(%)	YUN-1	YUN-1-CLOR	YUN-1-BIC	YUN-1-SUL
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena (>63 μm \leq2 mm)	1,20	0,00	0,10	0,40
Limo (>2\leq63 μm)	23,40	5,50	6,40	12,70
Arcilla (\leq2 μm)	75,40	94,50	93,50	86,90
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

IV.2.3.4.3. Bentonitas magnésicas (CAB-2)

La figura 4.54 muestra el diagrama de porcentaje acumulado del análisis granulométrico de las bentonitas CAB-2 ensayadas con las aguas CLOR, BIC y SUL. Existen diferencias significativas en las curvas en función del agua empleada; de esta manera, la muestra CAB-2-CLOR presenta una curva con menos pendiente y teniendo un porcentaje de paso en arcillas de 91,50%. Las curvas de CAB-2-BIC y CAB-2-SUL tienen pendientes más altas, siendo especialmente acusada la de CAB-2-SUL, donde finalmente el porcentaje de paso a 0,002 mm es tan sólo de 69,8%.

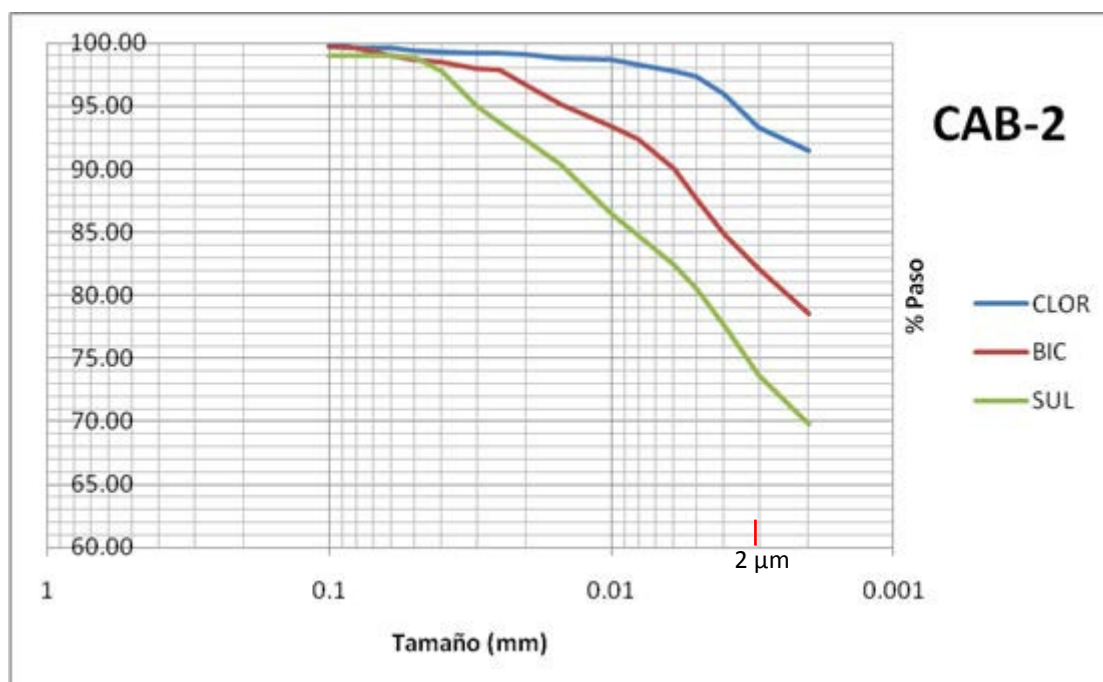


Figura 4. 54. Diagrama de porcentaje de paso acumulado de CAB-2 en los distintos tratamientos.

La tabla 4.49 muestra la distribución granulométrica de las muestras CAB-2 en función del tipo de agua. Todas las muestras ensayadas con los distintos tipos de aguas, presentan granulometría en la fracción arena, siendo inferior al 1% para CAB-2-CLOR y CAB-2-BIC. Examinando la fracción limo, CAB-2-CLOR presenta el menor porcentaje (8,1%) mientras que CAB-2-BIC presenta un 21,1% y CAB-2-SUL presenta el mayor porcentaje (29,2%). Comparado con los valores iniciales, se produce una disgregación del tamaño limo en partículas del tamaño arcilla, sobre todo en CLOR. El aumento de la fracción arena podría deberse a fenómenos de agregación.

Tabla 4. 49. Distribución granulométrica de las muestras CAB-2 ensayadas.

(%)	CAB-2	CAB-2-CLOR	CAB-2-BIC	CAB-2-SUL
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena (>63 μm \leq 2 mm)	0,00	0,40	0,40	1,00
Limo (>2\leq63 μm)	28,80	8,10	21,10	29,20
Arcilla (\leq2 μm)	71,20	91,50	78,50	69,80
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

IV.2.3.4.4. Bentonitas aluminicas (ARC)

La figura 4.55 muestra el diagrama de porcentaje acumulado del análisis granulométrico de las bentonitas ARC ensayadas con las aguas CLOR, BIC y SUL. Puede observarse que la curva de la muestra ARC-CLOR tiene una pendiente más acusada que las del resto lo que indica que conforme disminuye el tamaño de paso, menos material es capaz de atravesar la malla. Sin embargo, la curva de ARC-BIC se mantiene aproximadamente constante hasta el diámetro de malla de 0,02 mm. El porcentaje de paso a 0,002 mm es muy similar para los tres materiales, siendo prácticamente idéntico en el caso ARC-SUL y ARC-CLOR (80,8% y 80,6%). ARC-BIC tiene un porcentaje de paso ligeramente mayor (82,1%).

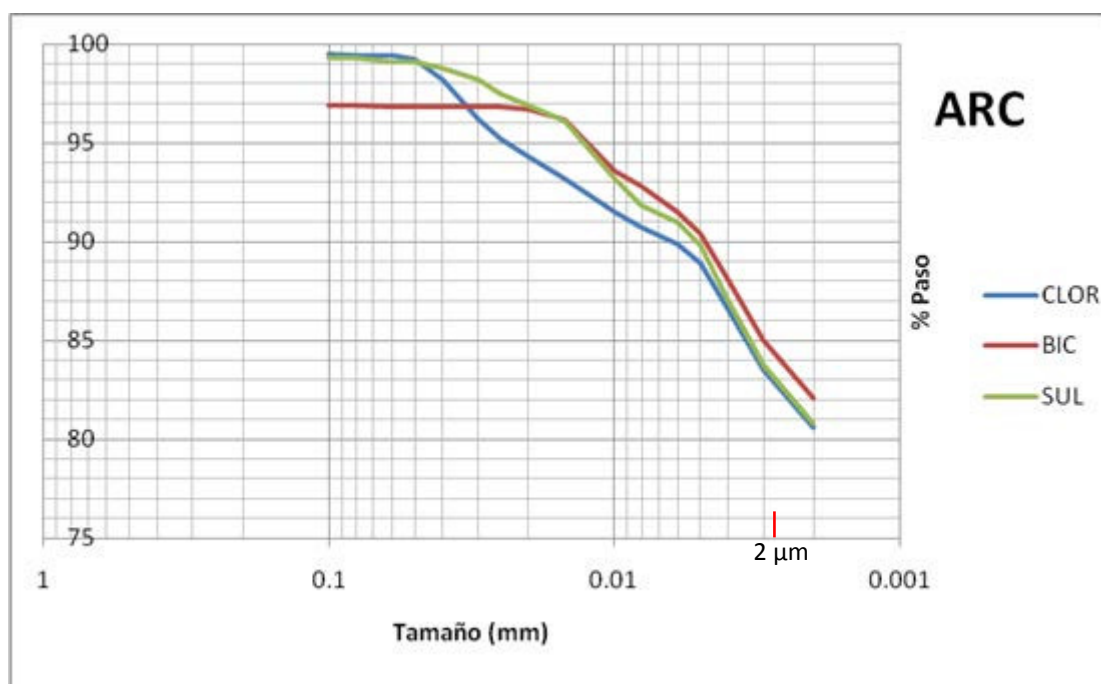


Figura 4. 55. Diagrama de porcentaje de paso acumulado de ARC en los distintos tratamientos.

La tabla 4.50 muestra la distribución granulométrica de las muestras ARC en función del tipo de agua. Todas las muestras ensayadas con los distintos tipos de aguas presentan granulometría en la fracción de arena. El mayor porcentaje se encuentra en ARC-BIC con un 3,1% de arena, mientras que ARC-CLOR y ARC-SUL presentan un porcentaje similar (0,6% y 0,7%). Respecto a la fracción limo, los porcentajes son muy similares en ARC-CLOR y ARC-SUL (18,8% y 18,5%) y algo menor en ARC-BIC (14,8%). El porcentaje en la fracción arcilla es prácticamente idéntico en el caso ARC-SUL y ARC-CLOR (80,8% y 80,6%), mientras que ARC-BIC tiene un porcentaje de paso ligeramente mayor (82,1%). Comparando con los valores iniciales, se produce un ligero aumento del porcentaje de arcillas por la disgregación posiblemente de la fracción de limo.

Tabla 4. 50. Distribución granulométrica de las muestras ARC ensayadas.

(%)	ARC	ARC-CLOR	ARC-BIC	ARC-SUL
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena (>63 μm \leq 2 mm)	0,60	0,60	3,10	0,70
Limo (>2 \leq 63 μm)	19,90	18,80	14,80	18,50
Arcilla (\leq 2 μm)	79,50	80,60	82,10	80,80
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

IV.2.3.4.5. Bentonitas aluminicas (ESC)

La figura 4.56 muestra el diagrama de porcentaje acumulado del análisis granulométrico de la bentonita ESC ensayada con las aguas CLOR, BIC y SUL. Las curvas ESC-SUL y ESC-BIC siguen un trazado similar mientras que la curva de ESC-CLOR presenta un descenso menos acusado. Finalmente el porcentaje de paso en 0,002 mm es el mismo en ESC-CLOR y ESC-BIC 71% y 70,8% respectivamente. ESC-SUL presenta el valor más bajo (67,6%) aunque en general son bastante similares.

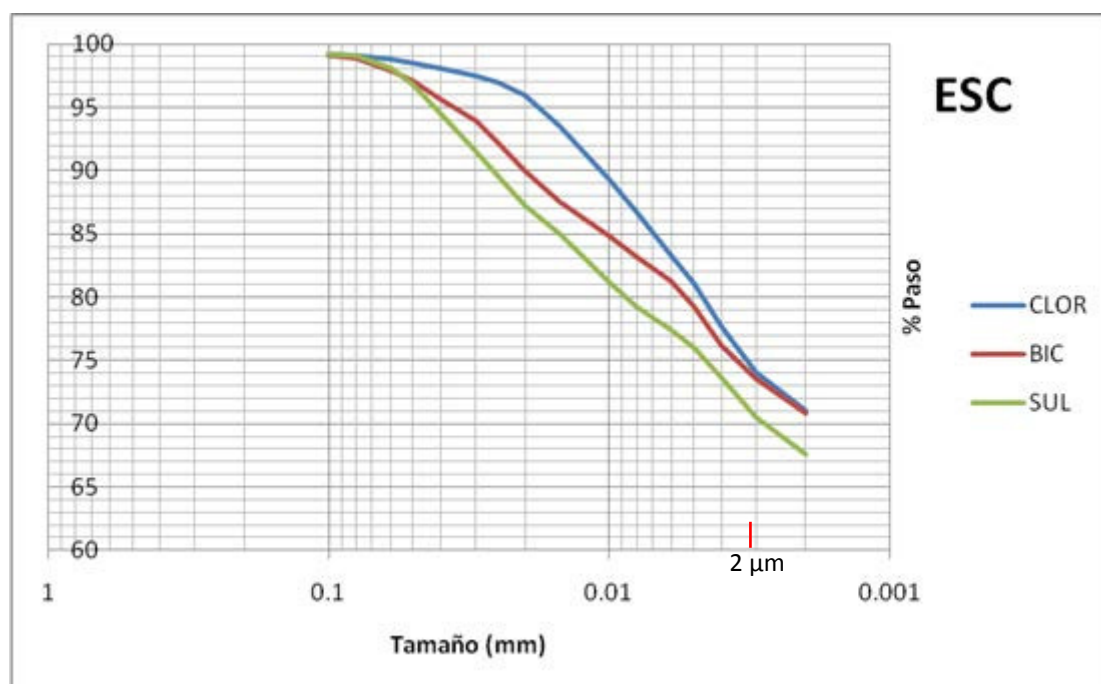


Figura 4. 56. Diagrama de porcentaje de paso acumulado de ESC en los distintos tratamientos.

La tabla 4.51 muestra la distribución granulométrica de las muestras ESC en función del tipo de agua. Destaca el hecho de que ESC-BIC y ESC-SUL presentan fracción grava con un 1% y 2% respectivamente. Este fenómeno se debe posiblemente a la agregación de partículas más finas durante la experimentación que forman partículas de tamaños más gruesos. La granulometría correspondiente a arena se da en las tres muestras, siendo del 0,9% para ESC-CLOR y ESC-SUL y de 1,1% para ESC-BIC. El porcentaje de limo de la muestra es el mismo para ESC-CLOR y ESC-BIC (28,1%), y de 31,5% para ESC-SUL. Como consecuencia de lo anterior el porcentaje en la fracción arcilla de ESC-SUL es el más bajo (67,6%), siendo similares en las otras dos muestras (71%). Comparado con los valores iniciales, se produce un descenso del porcentaje de la fracción arena y limo por disgregación de éstos, aumentando el porcentaje de la fracción de arcilla, sobre todo en el ensayo CLOR.

Tabla 4. 51. Distribución granulométrica de las muestras ESC ensayadas.

(%)	ESC	ESC-CLOR	ESC-BIC	ESC-SUL
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	1,00	2,00
Arena (>63 μm \leq 2 mm)	4,60	0,90	1,10	0,90
Limo (>2\leq63 μm)	30,30	28,10	28,10	31,50
Arcilla (\leq2 μm)	65,10	71,00	70,80	67,60
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

IV.2.4. Síntesis y discusión parcial de resultados

IV.2.4.1. Extractos

Se producen variaciones de pH en todos los experimentos debido a interacciones entre las partículas arcillosas y la solución en la que se encuentran, ya que la existencia de cargas sin compensar atrae moléculas de agua e iones. Este fenómeno permite que los grupos hidronio (H^+) y los grupos hidróxido (OH^-) interactúen superficialmente con la arcilla, movilizándolos y adsorbiéndolos de manera que se equilibra de manera aproximada el pH (Abollino, 2003; Carretero y Pozo, 2007); los ensayos con agua inicial ligeramente básica tienden a un pH más neutro y por lo general inferior al inicial, siendo menos acusado en los ensayos con aguas BIC, ya que la presencia de carbonatos mantiene el pH en el rango más básico. Este fenómeno de tendencia a valores neutros no ocurre en la muestra CAB-2 que presenta un pH mayor al inicial independientemente del agua empleada, posiblemente debido a que se trata de una muestra ya tratada inicialmente.

La conductividad en los extractos de los ensayos con agua CLOR aumenta, como consecuencia de la liberación de elementos traza al medio, retenidos en el sólido. Este fenómeno en los ensayos BIC es a la inversa, debido a la adquisición de especies en disolución por parte del sólido; no obstante, la muestra CAB-2 presenta liberación al medio en los ensayos con agua BIC, y como consecuencia su conductividad aumenta. En el caso de los ensayos SUL se producen variaciones de conductividad, en general tendentes al aumento de conductividad.

Las bentonitas magnéticas presentan la mayor movilidad en Al, Fe, Ni y Ba al emplear el agua clorurada. Se han observado retenciones de Zn, Cu, Fe y Cr en función de la muestra y tipo de tratamiento.

En las bentonitas aluminicas se produce liberación de Ba, Al, V y As con independencia del anión empleado. Los elementos Cr y Ni tienden a ser retenidos en todos los ensayos, y Cu, Fe y Ni muestran movilidad o retención en función del tratamiento y bentonita.

De manera global, las bentonitas aluminicas, compuestas principalmente de esmectitas dioctaédricas presentan una mayor movilidad de elementos traza, si se comparan con los extractos de las bentonitas magnéticas, cuyos principales minerales de la arcilla son esmectitas trioctaédricas.

IV.2.4.2. Sólidos

IV.2.4.2.1. Bentonitas magnéticas

La mineralogía total de las bentonitas magnéticas no ha sufrido una variación mineralógica significativa, a excepción de la presencia de minerales precipitados en las muestras tratadas con aguas cloruradas (halita) y sulfatadas (yeso). También es destacable el desplazamiento del valor de la reflexión $d(001)$ de la esmectita desde 14 Å a 12-12,5 Å debido al intercambio catiónico por entrada de Na^+ en el espacio interlamilar de la esmectita y salida parcial o total de los cationes presentes (Carretero et al, 2007). En los agregados orientados se han observado algunas diferencias en la "cristalinidad" de esmectita e illita medidas en la muestra glicolada.

La figura 4.57 recoge los valores del FWHM de la esmectita e illita, tanto iniciales como después de su ensayo con las distintas aguas sintéticas. En general se observa que el ensayo con agua SUL es la que provoca un aumento más acusado del FWHM de la esmectita, lo que se relaciona con un descenso de la cristalinidad (ordenamiento) de esmectita e illita. Este fenómeno es más acusado en la muestra CAB-2. En MAG, el empleo de agua sintética CLOR y BIC ha provocado un descenso del FWHM y por tanto un aumento de la cristalinidad. EN YUN-1, no se producen variaciones de FWHM de la esmectita cuando el agua es CLOR, pero sí un ligero descenso cuando el agua es BIC, indicando mayor cristalinidad de esmectita.

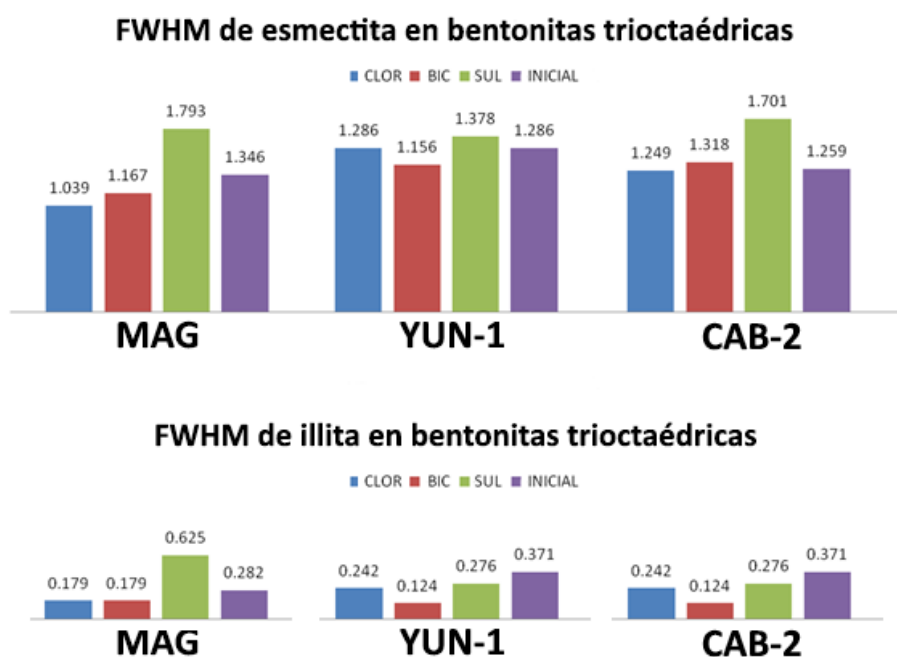


Figura 4. 57. Valores FWHM (en grados 2θ) de las bentonitas trioctaédricas.

Comparando la superficie específica de las bentonitas trioctaédricas con la de los materiales de partida (figura 4.58) puede observarse que para las muestras ensayadas con aguas cloruradas y sulfatadas, el valor de superficie específica disminuye en todas debido a la precipitación de sales (Casás et al., 2013). El mayor descenso en la superficie específica se observa en MAG y CAB-2, con 24 m²/g menos que en la muestra inicial. En las muestras ensayadas con aguas bicarbonatadas, MAG y YUN-1 experimentan una disminución poco significativa (2 m²/g).

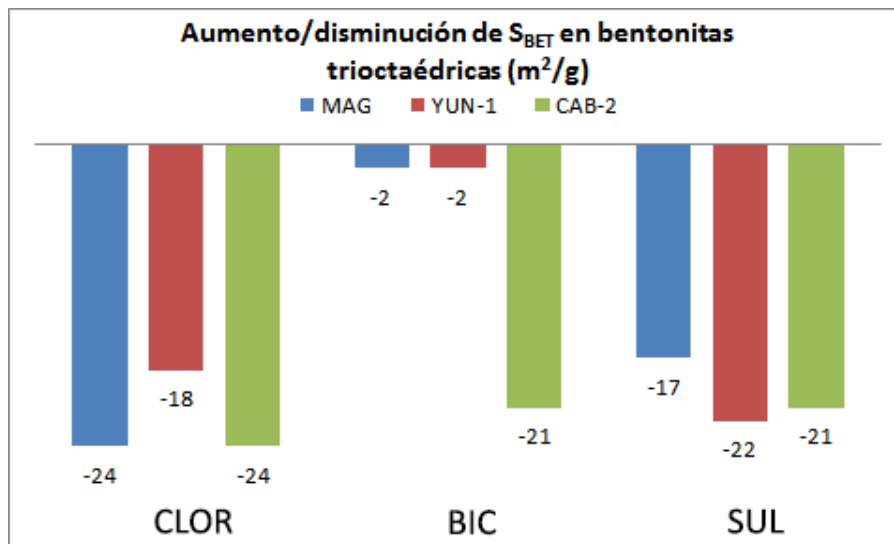


Figura 4. 58. Aumento o disminución de la superficie específica en bentonitas magnéticas (m²/g).

Granulométricamente, las bentonitas magnéticas (MAG, YUN, CAB-2) presentan curvas más dispares en función del agua empleada y por tanto diferencias en la distribución granulométrica (figura 4.59). El aumento de la fracción arcilla con respecto a los valores iniciales es más acusado en el ensayo con la muestra YUN-1 (CLOR y BIC) mientras que en la muestra CAB-2 se apenas se produce variación en el ensayo con agua SUL. El análisis granulométrico indica que el tratamiento con agua clorurada presenta los mayores porcentajes de partículas arcillosas (fracción <2 μm) para todas las muestras, lo que indica mayor dispersión de partículas pequeñas que formaban parte de la fracción limo (Sánchez et al., 2002). En otros casos la disminución en la porcentaje de fracción inferior a 2μm, como ocurre en CAB-2-BIC, se debe a la formación de agregados de partículas con tamaños dentro del rango de los limos, aumentando el porcentaje de los mismos (Veniale et al, 2004). La aparición de fases precipitadas halita y yeso en los ensayos CLOR y SUL respectivamente contribuyen a la variación de la distribución granulométrica.

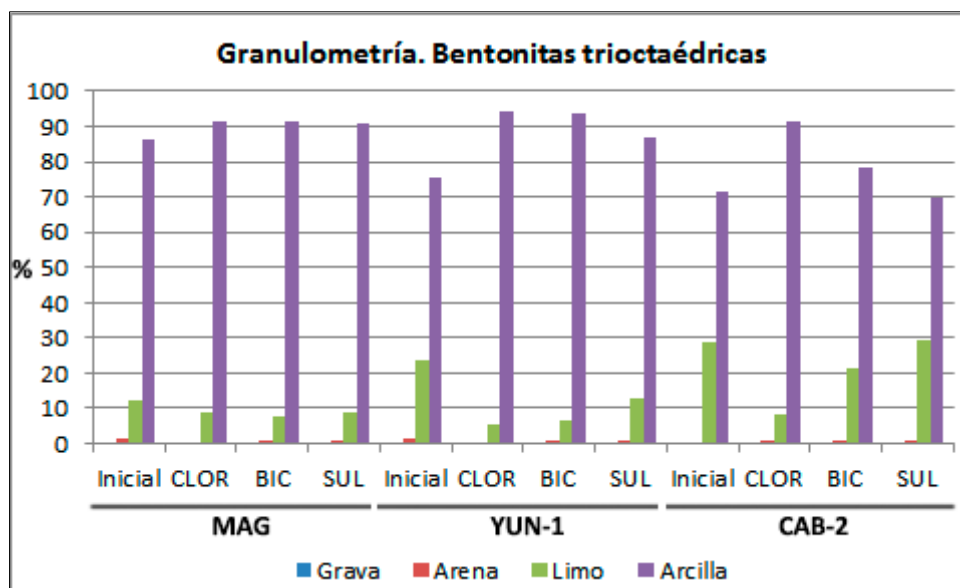


Figura 4. 59. Comparación de la distribución granulométrica en bentonitas magnéticas.

Si se realiza una comparación entre los resultados de superficie específica y de granulometría (figura 4.60), se observa que en MAG, el porcentaje de arcilla apenas varía entre experimentos, pero sí la superficie específica por la precipitación de sales que ocluyen los poros (Casás et al., 2013), disminuyendo la superficie accesible (ensayos CLOR y SUL). En YUN-1 ocurre de manera similar, destacando un menor porcentaje en la fracción granulométrica de la arcilla en el ensayo SUL; no obstante la superficie específica en CLOR y SUL, al igual que en los ensayos con MAG, es menor que la encontrada en BIC por los mismos motivos. Por su parte, CAB-2 presenta valores de fracción granulométrica de arcillas mayores al inicial en CLOR y BIC, lo que indica que el empleo de esta agua ha provocado la dispersión de partículas de limo en partículas más pequeñas. Este fenómeno es más acusado en CLOR, que pese al descenso de superficie específica debido a la precipitación de halita, presenta la mayor superficie específica encontrada en los tres tipos de agua empleada.

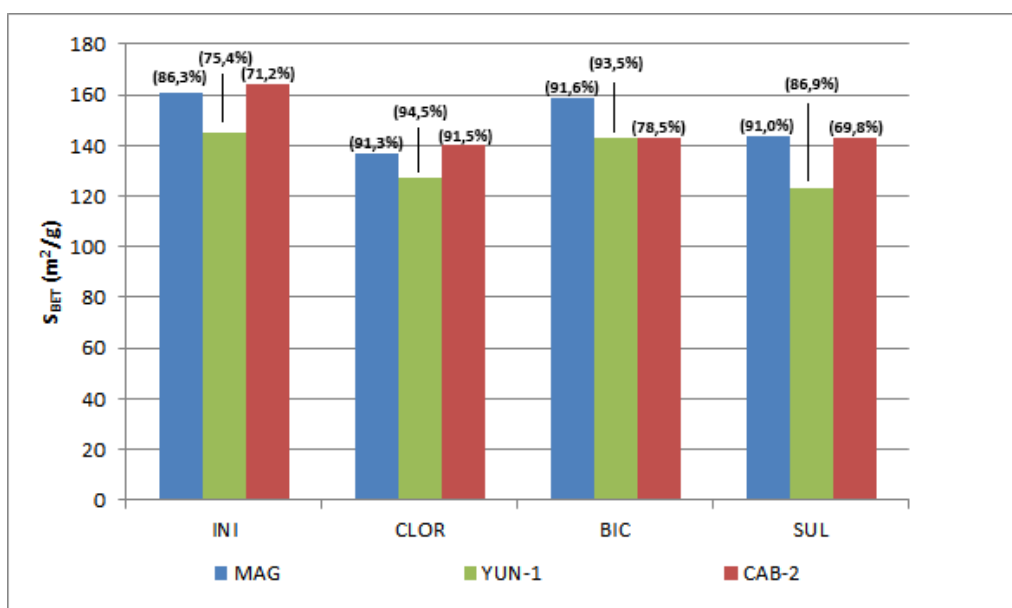


Figura 4. 60. S_{BET} (en m²/g) en bentonitas magnéticas (entre paréntesis los valores de porcentaje granulométrico de arcilla).

IV.2.4.2.2. Bentonitas aluminicas

De la misma manera que ha ocurrido con las bentonitas magnésicas, las aluminicas no han sufrido variaciones significativas en la mineralogía, con excepción de los fenómenos de precipitación en las muestras tratadas con aguas cloruradas (halita) y sulfatadas (yeso). También se ha producido el desplazamiento de la reflexión d(001) de la esmectita desde 14 Å a 12-12,5 Å por entrada de Na⁺ en el espacio interlamilar de la esmectita (Carretero et al, 2007), y se han observado variaciones en la cristalinidad de esmectita en la muestra glicolada

En las muestras ensayadas ARC (figura 4.60), ARC-CLOR presenta un valor de FWHM menor que el valor encontrado en la muestra inicial, mientras que en ARC-SUL y ARC-BIC aumenta el valor de FWHM, indicando en éstas últimas una disminución en la cristalinidad de la esmectita. Las muestras ensayadas ESC (figura 4.61), presentan todas un mayor valor del parámetro FWHM de la esmectita con respecto al inicial, indicando una menor cristalinidad de la esmectita en las muestras.

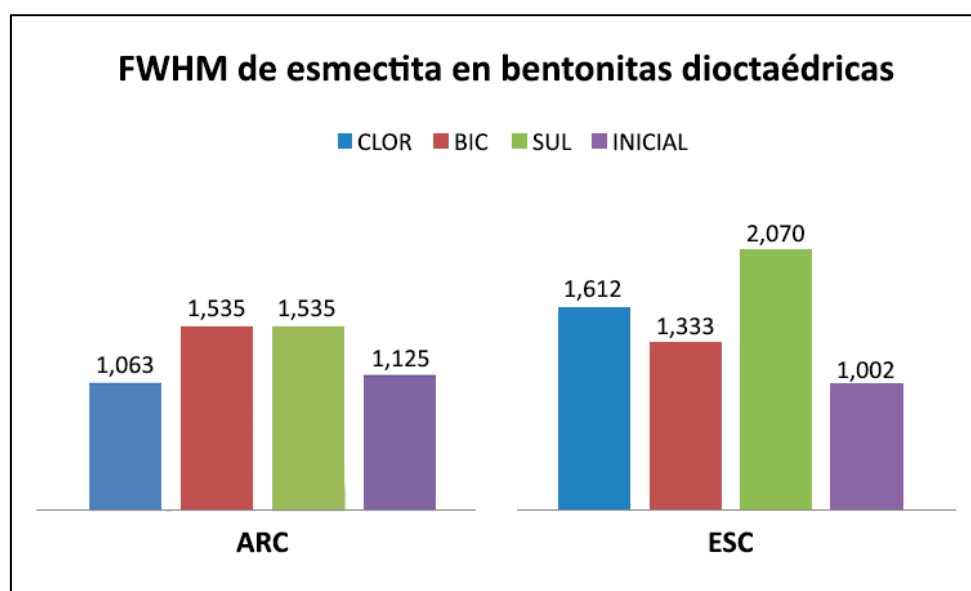


Figura 4. 61. Valores FWHM (en grados 2θ) de las bentonitas dioctaédricas.

Comparando la superficie específica inicial y las medidas tras los ensayos (figura 4.62) puede observarse que para las muestras ensayadas con aguas cloruradas, el valor de superficie específica disminuye en ARC pero no en ESC, donde se produce un ligero incremento de 2 m²/g. Los materiales ensayados con aguas sulfatadas y bicarbonatadas presentan un aumento poco significativo de su superficie específica en ESC y ARC.

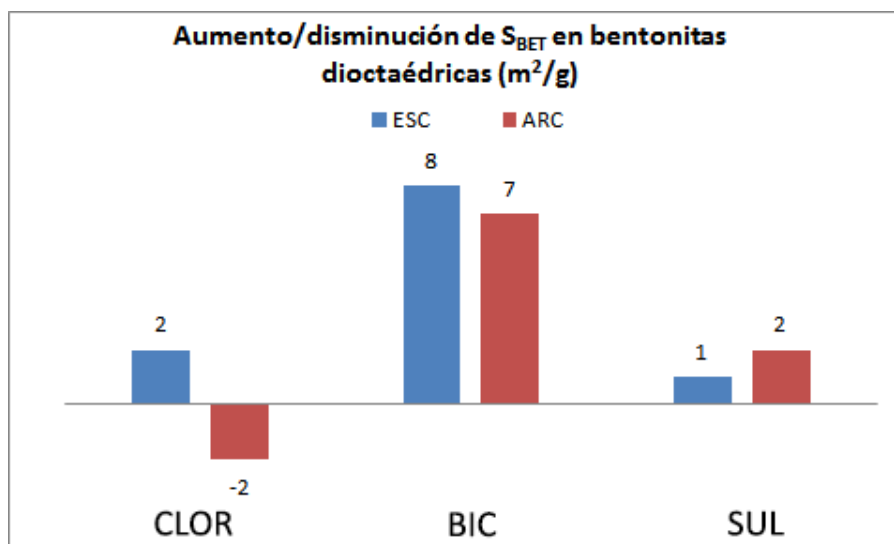


Figura 4. 62. Aumento o disminución de la superficie específica en bentonitas aluminicas (m^2/g).

Granulométricamente (figura 4.63), la comparación entre los valores iniciales y los obtenidos tras los ensayos indican que se produce un aumento de la fracción arcilla siendo más acusado en el ensayo BIC para ARC y en el ensayo CLOR y BIC para ESC. La aparición de fases precipitadas halita y yeso en los ensayos CLOR y SUL respectivamente contribuyen a la variación de la distribución granulométrica.

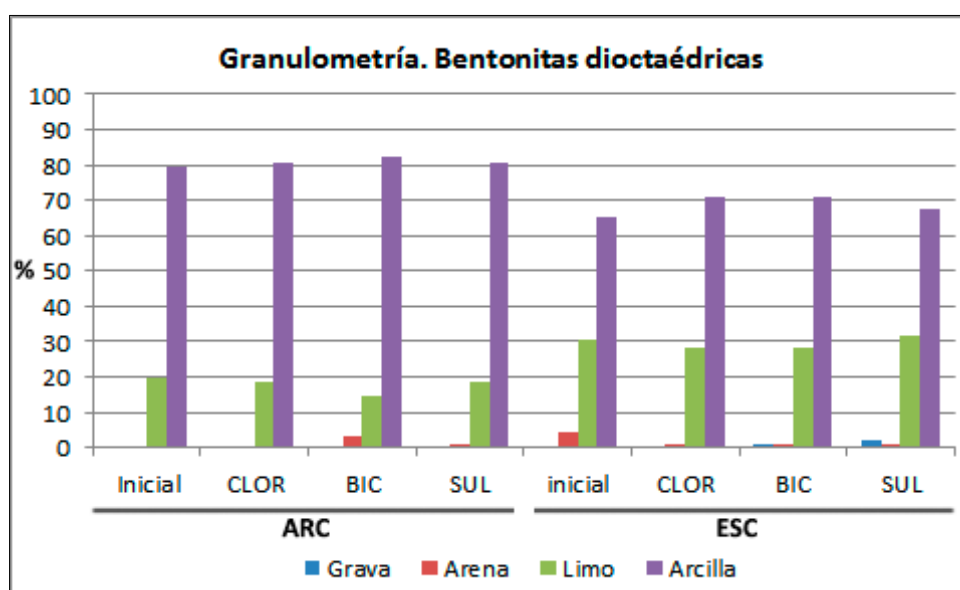


Figura 4. 63.Comparación de la distribución granulométrica en bentonitas dioctaédricas.

Si se realiza una comparación entre los resultados de superficie específica y de granulometría en las bentonitas aluminicas (figura 4.64), se observa también que la superficie específica varía por la precipitación de sales en los ensayos CLOR y SUL. En ARC, el aumento del porcentaje de paso en la fracción de la arcilla provoca que BIC presente la mayor superficie específica ya que hay más superficies accesibles y por tanto mayor superficie específica. En el caso de la muestra ESC, se produce un aumento del porcentaje de paso granulométrico en todos los experimentos respecto al inicial pero es el ensayo BIC el que presenta mayor superficie específica debido a que no aparecen

fases precipitadas que puedan ocluir los poros de las arcillas, lo que provoca que este valor de superficie BET sea mayor al inicial.

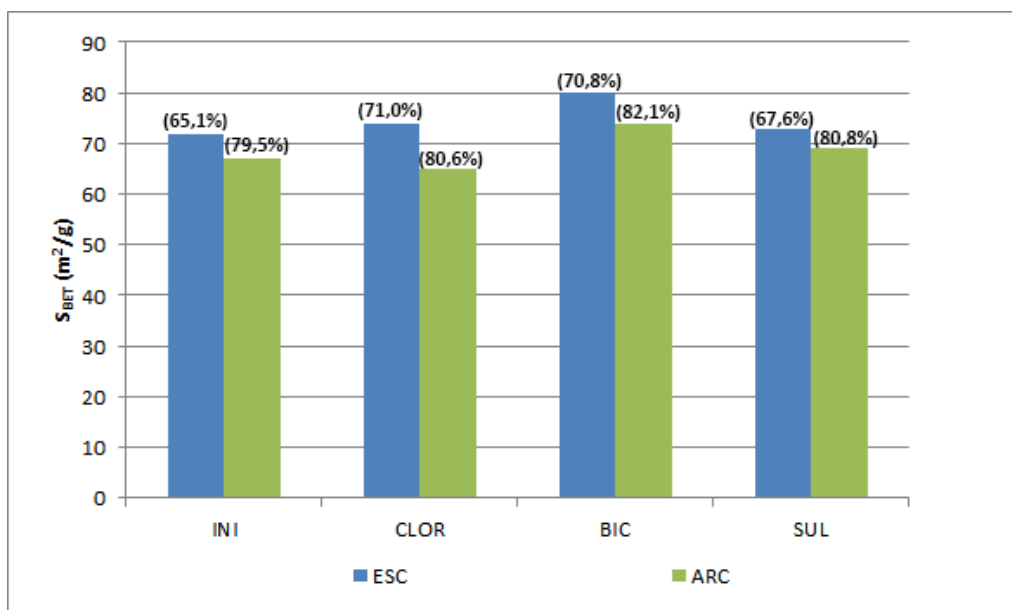


Figura 4. 64. S_{BET} (en m^2/g) en bentonitas aluminicas (entre paréntesis los valores de porcentaje granulométrico de arcilla).

En general, comparando ambos tipos de bentonitas, no ha habido variaciones importantes en la mineralogía, a excepción de los fenómenos de precipitación y la entrada del Na^+ en el espacio interlamilar en la esmectita de las bentonitas. Todos los resultados obtenidos para los valores FWHM de las muestras iniciales y ensayadas indican que existen variaciones significativas que sugieren cambios en la cristalinidad (ordenamiento) de los minerales de la arcilla y por lo tanto la existencia de reactividad entre la arcilla y las aguas empleadas. Esta reactividad puede deberse en parte a la entrada del Na^+ en el espacio interlamilar de la esmectita, que especialmente en el caso de las esmectitas aluminicas provoca cambios significativos en su comportamiento (Carretero et al., 2007). Asimismo, la superficie específica de las muestras ensayadas disminuye en las bentonitas trioctaédricas y se mantiene o aumenta levemente en las bentonitas dioctaédricas, como resultado de una mayor disponibilidad de superficies en las esmectitas magnésicas donde pueden precipitar sales.

IV.2.4.3. Comparación de movilidad máxima en los ensayos

La tabla 4.52 recoge los valores máximos extraídos de cada elemento independientemente del anión empleado. Dentro de los elementos traza potencialmente tóxicos destacan los contenidos de Ba (2910,00 $\mu g/L$) en ARC, y Al (1637,00 $\mu g/L$), U (187,00 $\mu g/L$) y As (204,80 $\mu g/L$) en ESC. En lo referente a los elementos incluidos en los metales pesados, los valores de Fe (1264,00 $\mu g/L$), Ni (195,10 $\mu g/L$) y V (114,76 $\mu g/L$) destacan en la muestra ESC, y el Cu (46,90 $\mu g/L$) en la muestra CAB-2. Con respecto al Zn y el Cr, la movilidad no es relevante y con frecuencia son retenidos en la fase sólida.

Tabla 4. 52.Valores máximos de enriquecimiento en función de la muestra y elemento analizado (en µg/L).

	MAG	YUN	CAB-2	ARC	ESC
Al	1571,00	808,00	141,77	395,00	1637,00
As	5,77	8,44	22,50	70,90	204,80
Ba	1199,52	1247,52	987,52	2910,52	1947,52
Pb	-	-	-	12,60	-
U	52,70	36,80	21,40	15,60	187,00
Co	24,70	2,55	9,70	10,10	65,90
Mo	76,80	95,70	65,90	145,60	174,00
Mn	1,70	7,66	0,33	10,20	163,00
Cr	-	0,40	0,34	-	0,38
Cu	1,05	0,32	46,90	1,64	44,30
Fe	906,60	307,60	113,60	118,60	1264,60
Ni	47,70	10,10	10,10	10,10	195,10
V	34,16	14,36	83,76	14,46	114,76
Zn	-	-	-	-	-

IV.2.5. Conclusiones parciales

De los resultados obtenidos en el ensayo de la influencia aniónica de las aguas iniciales la interacción con bentonitas magnéticas (MAG, YUN-1, CAB-2) y alumínicas (ARC, ESC) se han alcanzado las siguientes conclusiones parciales:

-Las bentonitas magnéticas presentan la mayor movilidad de Al, Fe, Ni y Ba al emplear el agua clorurada. En función de la muestra y tipo de agua se ha observado retención en el sólido (adsorción, intercambio o precipitación) de Zn, Cu, Fe y Cr.

-En las bentonitas alumínicas se produce liberación de Ba, Al, V y As con independencia del anión empleado. Los elementos Cr y Ni tienden a ser retenidos en todos los ensayos mientras que Cu, Fe y Ni muestran movilidad o retención en función del tratamiento y bentonita.

-Globalmente las bentonitas formadas por esmectitas dioctaédricas presentan una mayor movilidad de elementos a los extractos.

-Mineralógicamente es relevante la cristalización de halita y yeso en ensayos con agua clorurada y sulfatada, respectivamente. Este fenómeno afecta especialmente a la superficie específica BET.

-La superficie específica BET de las muestras ensayadas disminuye en las bentonitas magnéticas y se mantiene o aumenta levemente en las bentonitas dioctaédricas.

CAPÍTULO V: ENSAYOS CON AGUAS MINEROMEDICINALES

V.1. Efecto del tiempo de interacción entre el agua mineromedicinal y la arcilla (YUN-2, CAR-2)

Un parámetro importante en la preparación de peloides es el tiempo en el que permanecen en contacto el agua mineral y el componente sólido (comúnmente material arcilloso) durante el periodo de maduración. A lo largo del tiempo la pasta o suspensión inicial sufrirá una serie de modificaciones físicas y fisicoquímicas que caracterizarán el peloide formado y que se han recogido en la bibliografía (ver revisión de Carretero et al., 2006 y Gomes et al., 2013). En este proceso los seres vivos y la temperatura pueden jugar un papel decisivo en el acortamiento de los tiempos de maduración. Un aspecto menos estudiado es el del comportamiento de los elementos traza potencialmente tóxicos para diversos tiempos de contacto entre la arcilla y el agua mineral. En el siguiente experimento se estudia esta problemática geoquímica empleando dos arcillas seleccionadas y tres aguas mineromedicinales. Para este capítulo se define el concepto de movilidad como el contenido de elemento traza que se desplaza al extracto corregido con el contenido inicial de las aguas, definiéndose un rango de muy baja ($< 3 \mu\text{g/L}$), baja ($> 3 \mu\text{g/L}$, $< 10 \mu\text{g/L}$), media ($> 10 \mu\text{g/L}$, $< 250 \mu\text{g/L}$), alta ($> 250 \mu\text{g/L}$, $< 2000 \mu\text{g/L}$) y muy alta ($> 2000 \mu\text{g/L}$).

V.1.1. Procedimiento experimental

Se emplearon dos tipos de arcillas: la arcilla común roja de Carboneros (CAR-2) y la bentonita YUN-2, junto con tres tipos de aguas de balneario y un blanco (agua desionizada): Fuentes del Trampal, Carabaña y Archena.

El procedimiento experimental se describe a continuación. Utilizando recipientes de polietileno de 2 litros, se introducen el sólido y el líquido en una relación S/L de 1250 mL de agua por 400 g de arcilla. Los recipientes permanecen cerrados durante los 4 meses de duración de la experimentación. Se trabaja a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$) y con agitación manual cada 7 días. En los puntos a 6 días, 30 días, 60 días y 125 días se realiza una separación sólido-líquido por decantación, centrifugación y posterior filtración a vacío para conseguir una separación efectiva del extracto y el sólido ensayado. En total el experimento se compone de 27 botes, considerando los 3 botes de los blancos con agua desionizada.

En los extractos se analizaron pH, conductividad, elementos traza por ICP-MS y aniones por cromatografía iónica. El sólido separado se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X (muestra total y agregados orientados), fluorescencia de rayos X (análisis de elementos mayoritarios y elementos traza), termogravimetría (TG), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). También se realizaron ensayos de plasticidad (límites líquido y plástico e índice de plasticidad), análisis de superficie específica BET y capacidad de intercambio catiónico (CIC), análisis físico-químicos que aportan información importante a la hora de la elaboración de un peloide. La figura 5.1 recoge el esquema de la metodología de trabajo.

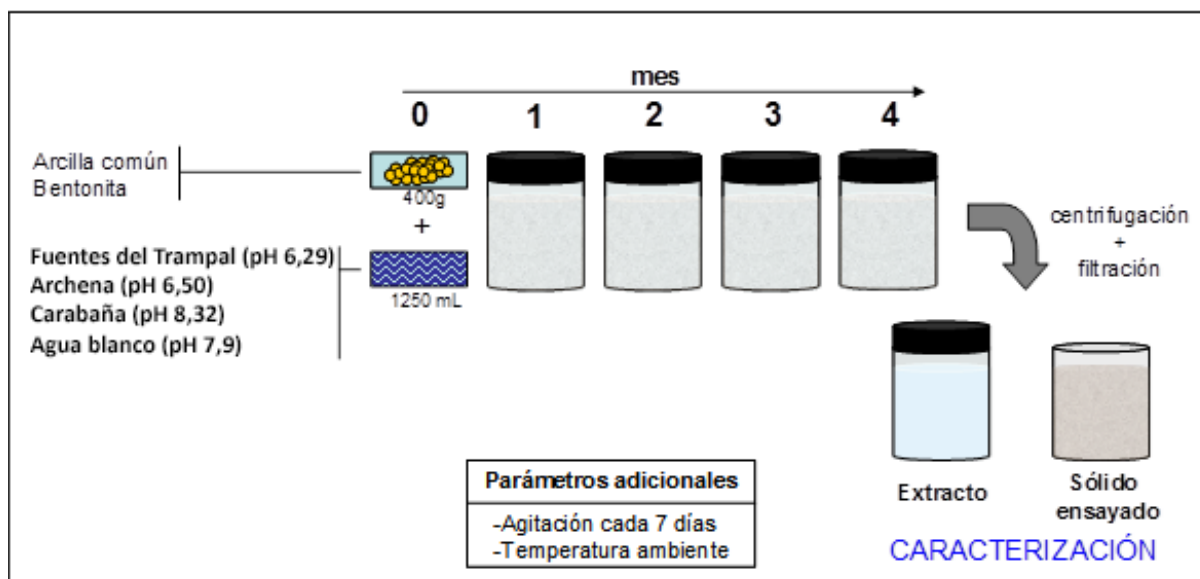


Figura 5. 1. Esquema de la metodología de trabajo.

V.1.2. YUN-2 / Archena

V.1.2.1. Caracterización del Extracto

V.1.2.1.1. Composición química

La tabla 5.1 muestra los resultados del análisis químico por ICP-MS de los extractos de la muestra de bentonita con agua de Archena (agua AR). El agua inicial se corresponde con el agua del balneario de Archena, mientras que el punto Control-125 es el obtenido a los 125 días empleando agua desionizada bajo las mismas condiciones de experimentación.

Tabla 5. 1. Análisis químico de los extractos de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Archena (en $\mu\text{g/L}$).

	Al	V	Cr	Mn	Zn	Mo	Ba	U	As
Inicial	21,00	< LD	< LD	12,10	16,10	< LD	70,60	< LD	5,30
6 días	391,30	7,60	1,30	10,60	23,70	< LD	340,00	44,40	6,80
30 días	64,70	8,60	0,60	5,60	31,80	< LD	178,00	38,80	6,80
60 días	218,30	8,80	0,80	6,40	24,60	< LD	139,00	36,40	7,00
125 días	34,70	8,60	0,90	< LD	20,50	2,40	121,00	36,60	7,90
Control-125	289,30	18,60	0,60	< LD	1,70	2,10	48,00	7,40	16,80

Los elementos traza Fe, Co, Ni, Cu, Sb y Pb se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica, que puede diferir de unos experimentos a otros en función de las diluciones de los extractos que hayan sido necesarias realizar, y que se relaciona directamente con la conductividad de los extractos.

El Al y el Ba son los elementos que entran en el rango de movilidad alta en los puntos de ensayo 6 y 30 días para Al y solamente 6 días para Ba. Posteriormente su movilidad se reduce a movilidad media. Los elementos traza V, Mn y Zn presentan una movilidad baja (inferior a $10 \mu\text{g/L}$)

mientras que Cr, Mo y As presentan una movilidad muy baja ($<3 \mu\text{g/L}$). La figura 5.2 muestra un esquema de la movilidad de los elementos traza analizados.

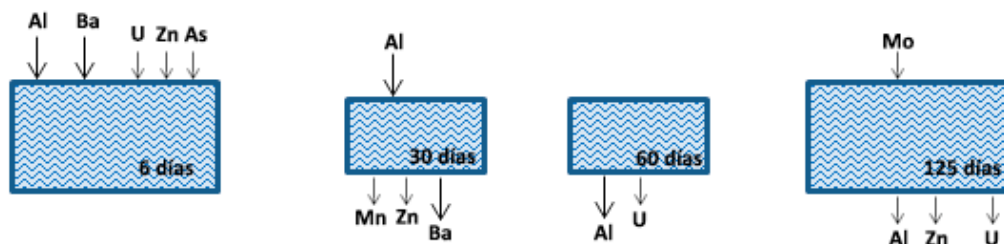


Figura 5. 2. Esquema de movilidad en los extractos de los ensayos de bentonita YUN-2 con agua de Archena a 6, 30, 60 y 125 días.

De los elementos traza tóxicos, el Al varía bastante a lo largo de la experimentación, disminuyendo considerablemente a los 30 y 125 días y movilizándose al extracto a los 6 y 60 días. En cuanto al As, se observa un aumento muy pequeño de contenido conforme avanzan los días del experimentación, siendo el valor más relevante el encontrado a los 125 días ($7,9 \mu\text{g/L}$) ligeramente superior al contenido original de las aguas del manantial de Archena ($5,3 \mu\text{g/L}$). Destaca que el agua de control a los 125 días presenta de As el doble de concentración. El Ba, aumenta a los 6 días ($340,0 \mu\text{g/L}$) respecto al inicial ($70,6 \mu\text{g/L}$), pero disminuye conforme avanza el experimento. El U, que inicialmente se presenta en un contenido inferior al límite de detección, aumenta a los 6 días ($44,4 \mu\text{g/L}$) y disminuye gradualmente hasta los 125 días. El punto de control presenta un valor inferior a $10,0 \mu\text{g/L}$.

De los elementos tóxico/esenciales (metales pesados), el V se moviliza a los 6 días al extracto ($7,6 \mu\text{g/L}$) y durante el resto de la experimentación se producen variaciones que apenas superan $1,0 \mu\text{g/L}$. El Cr presenta concentraciones en los extractos que no superan $1,5 \mu\text{g/L}$, lo que indica que su movilidad no es especialmente relevante durante el experimento. El Mn disminuye su concentración con respecto al contenido inicial del agua ($12,1 \mu\text{g/L}$) que se hace más patente a los 125 días, donde el contenido es $< 5 \mu\text{g/L}$, valor similar encontrado en el punto de control. El Zn, se moviliza a los extractos a los 6 y 30 días ($23,7 \mu\text{g/L}$ y $31,8 \mu\text{g/L}$, respectivamente) si se le compara con el contenido de las aguas originales ($16,1 \mu\text{g/L}$). Conforme continúa avanzando el experimento, la concentración de Zn disminuye hasta los 125 días ($20,5 \mu\text{g/L}$). La concentración de Mo se encuentra por debajo de los límites de detección, destacando que se ha encontrado una concentración de $2,4 \mu\text{g/L}$ a los 125 días, valor muy similar al de control con agua desionizada ($2,1 \mu\text{g/L}$), lo que indica que escasa movilidad de este elemento.

V.1.2.1.2. Análisis de aniones

La tabla 5.2 muestra el análisis de aniones por cromatografía iónica de los extractos del experimento con la bentonita (YUN-2) ensayada con aguas de Archena. También se recogen los resultados iniciales del agua desionizada empleada para el punto de control (Blanco), el análisis aniónico del agua de balneario Archena (Inicial) y el punto de control a 125 días con agua desionizada (Control-125).

No hay presencia de aniones BrO_3^- y los contenidos encontrados de Br^- , F^- , NO_3^- y NO_2^- no son relevantes. Destacan las concentraciones medidas de Cl^- y SO_4^{2-} . Se producen variaciones de concentración en los Cl^- respecto a la concentración inicial ($1676,5 \text{ mg/L}$), aumentando ligeramente a

los 6 días y 30 días de experimentación (1738,0 mg/L y 1684,2 mg/L respectivamente) y disminuyendo a partir de los 60 días de experimentación por debajo del valor inicial, lo que indica posiblemente la recombinación de los aniones cloruro con cationes presentes, posiblemente de Na^+ , Mg^{2+} o Ca^{2+} . En el caso de los sulfatos (SO_4^{2-}), éstos presentan concentraciones superiores a la inicial (480,18 mg/L) en los puntos a 6 días y 30 días (503,6 mg/L y 518,9 mg/L respectivamente) pero se produce un ligero descenso de concentración en el resto de los puntos lo que sugiere la formación de sulfatos, posiblemente yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), thernardita (Na_2SO_4) o glauberita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$).

Tabla 5. 2. Análisis aniónico de los extractos de la bentonita YUN-2 con agua de Archena y el punto de control a 125 días con agua desionizada (mg/L).

Extractos	BrO_3^-	Br^-	Cl^-	F^-	NO_3^-	NO_2^-	SO_4^{2-}
Blanco	n.d.	n.d.	<1,0	<0,5	<2,0	<0,5	<2,0
Inicial	n.d.	3,2	1676,5	2,2	11,3	n.d.	480,2
6 días	n.d.	3,0	1738,0	<0,5	6,2	0.61	503,6
30 días	n.d.	3,0	1684,2	<0,5	10,6	<0,5	518,9
60 días	n.d.	2,9	1646,2	<0,5	12,9	n.d.	498,4
125 días	n.d.	3,0	1652,2	<0,5	13,1	n.d.	499,8
Control-125	n.d.	<1,0	3,6	<0,5	3,0	<0,5	22,2

n.d. No detectado

V.1.2.1.3. Conductividad y pH

La tabla 5.3 recoge los resultados de pH y conductividad para los ensayos de la bentonita YUN-2 y las aguas de balneario de Archena (aguas AR). El punto de control (Control-125) es una mezcla de bentonita YUN-2 y agua desionizada durante 125 días en las mismas condiciones de ensayo que el resto de experimentos.

Tabla 5. 3. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la bentonita YUN-2 con agua de Archena y punto de control.

	pH (ex)	Conductividad
Aguas AR	6,50	6,36 mS/cm
6 días	7,45	6,07 mS/cm
30 días	7,60	6,52 mS/cm
60 días	8,02	6,42 mS/cm
125 días	8,09	12,40 mS/cm
Control-125	8,51	388,00 $\mu\text{S/cm}$

En los ensayos con agua del balneario de Archena (agua AR) se observa como el pH aumenta con respecto a las aguas de partida originales, siendo este aumento gradual en los extractos conforme aumentan los días de experimentación. Si se compara el valor de pH a los 125 días con el punto de control de agua blanco (Control-125), ésta última presenta un valor más alto (pH 8,51) que el anterior (pH 8,09). En cuanto a las conductividades, a los 6 días de experimentación se produce un ligero descenso de conductividad (6,07 mS/cm) respecto al valor inicial de las aguas de balneario (6,36 mS/cm). Durante la experimentación, se produce de manera general un aumento de

conductividad según aumentan los días de experimentación hasta los 125 días que presenta una conductividad de 12,4 mS/cm, muy superior a la encontrada en el punto de control (388 μ S/cm).

V.1.2.2. Caracterización del Sólido

V.1.2.2.1. Mineralogía

La tabla 5.4 recoge los resultados de la mineralogía total y de la arcilla de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Archena. La figura 5.3 muestra un difractograma representativo del ensayo.

Tabla 5. 4. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la bentonita YUN-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Archena (%).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do	Te	d(060)
Inicial	91	3	3	3	Id	Id		1,526
6 días	89	3	3	5	Id	Id	Id	1,529
30 días	91	3	3	3	Id	Id	Id	1,528
60 días	91	3	3	3	Id	Id	Id	1,526
125 días	91	3	3	3	Id	Id	Id	1,525

	Sm	Ill	K	FWHM Sm	FWHM Ill	Sche - Sm	Sche - Ill
Inicial	86	13	1	1,203	0,245	7	36
6	79	20	1	1,378	0,283	6	31
30	86	12	2	1,288	0,271	7	32
60	83	15	2	1,261	0,292	7	30
125	82	17	1	1,282	0,250	7	35

Leyenda: F = Filosilicatos; Q = Cuarzo; Kf = Feldespato potásico; Pl = Plagioclasa; Ca = Calcita; Do = Dolomita; Te = Thernardita; Sm = Esmeclita; Ill= Illita; K = Caolinita.

No se observan variaciones importantes en la mineralogía, y las variaciones detectadas entran dentro del margen de error de la semicuantificación. Los filosilicatos se presentan en torno al 89-91%, con feldespatos, cuarzo e indicios de thernardita como minerales accesorios. Atendiendo a los valores d(060), se observa que los valores se mantienen en 1,525 \pm 0,003 a 1,529 \pm 0,003.

Desde el punto de vista de la fracción arcilla (figura 5.4), las variaciones del contenido en esmeclita entran dentro del margen de error asociado a la semicuantificación. De igual manera puede describirse para illita y caolinita. Los tamaños de cristalito no varían prácticamente para la esmeclita (6-7 nm), pero sí para la illita donde se producen variaciones (descensos) durante los puntos a 6, 30 y 60 días (30-36 nm).

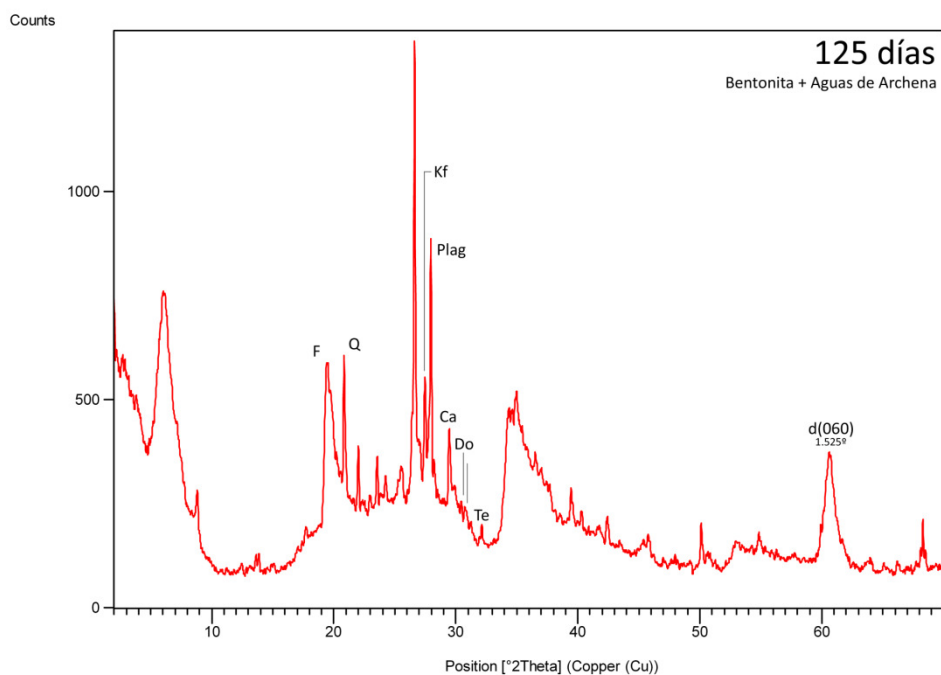


Figura 5. 3. Difractograma de la bentonita YUN-2 con agua de Archena a 125 días.

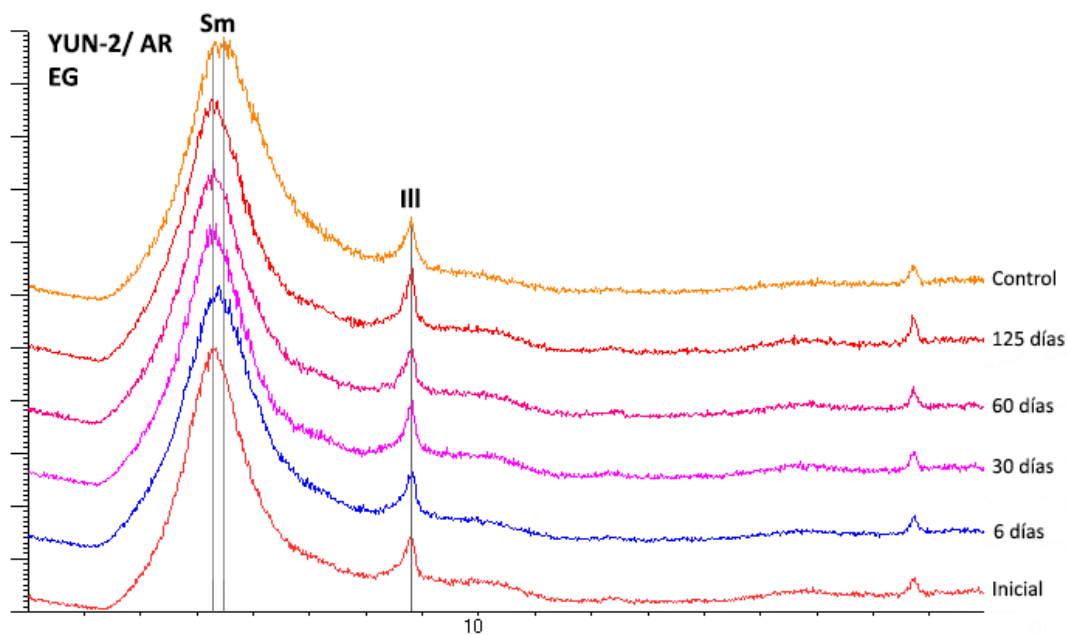


Figura 5. 4. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras YUN-2 inicial, ensayadas con agua de Archena y punto de control.

Los valores de FWHM de la esmectita (figura 5.5, color azul) encontrados en los puntos de ensayo son mayores que el valor inicial de la muestra ($1,203^\circ 2\theta$) indicando menor agudeza de pico, relacionándolo con una menor cristalinidad de la muestra. No obstante, el mayor valor de FWHM se ha encontrado en el punto de ensayo a 6 días, siendo éste el que menor cristalinidad tiene. En cuanto a los valores de FWHM de la illita, se produce un fenómeno similar, ya que el valor de FWHM

inicial de la illita en la muestra es de $0,245^\circ 2\theta$, mientras que el resto de valores encontrados a lo largo de los puntos de ensayo son superiores, indicando una degradación del pico de illita y, consecuentemente una menor cristalinidad.

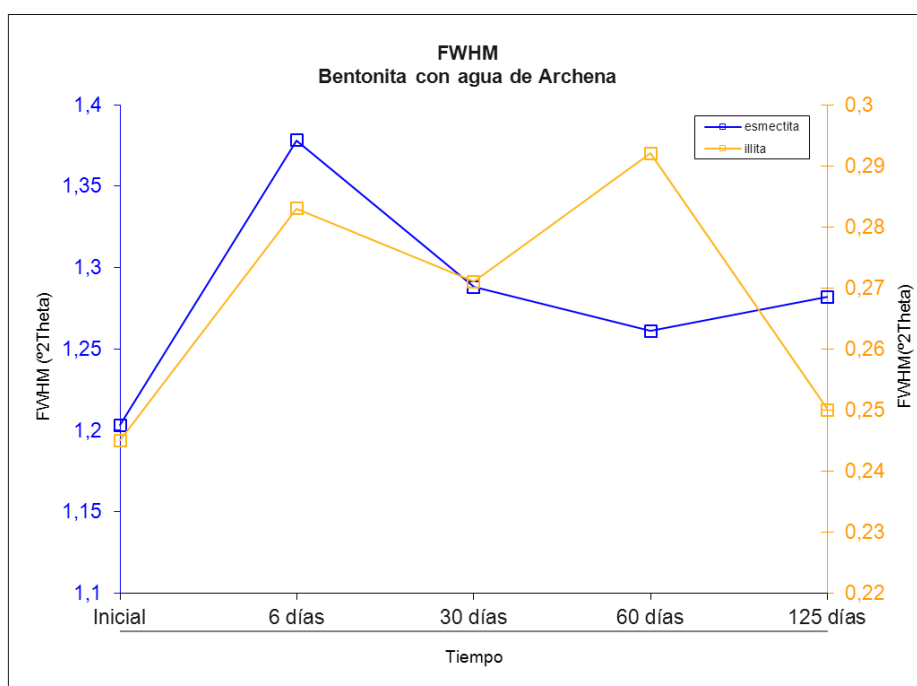


Figura 5. 5. Valores de FWHM de illita (naranja) y esmectita (azul) en experimentos de las bentonita YUN-2 con agua de Archena.

V.1.2.2.1.1. Análisis termogravimétrico

La tabla 5.5 recoge el porcentaje de pérdida de peso en distintos rangos de temperatura para la muestra inicial YUN-2 y ensayadas con agua de Archena a 6 y 60 días, mediante análisis termogravimétrico.

Tabla 5. 5. Porcentajes de pérdida de peso en el análisis termogravimétrico de YUN-2 inicial, 6 días y 60 días con agua de Archena (en % en peso).

	20-105°C	105-200°C	200-770°C	770-1000°C	TOTAL
Inicial	6,72	1,09	3,82	1,82	13,45
6 días	5,70	2,05	3,70	2,00	13,45
60 días	6,43	1,43	3,75	1,96	13,57

La pérdida total entre 20 y 1000°C en las muestras ensayadas es prácticamente similar a la muestra de partida. En el rango entre 20-200°C se produce la pérdida del agua ceolítica (adsorbida y de hidratación de cationes interlaminares) que en las muestras ensayadas oscila entre 7,75 y 7,86%, muy similar al de la muestra de partida (7,81%). La pérdida de agua estructural debida a deshidroxilación en las esmectitas trioctaédricas tiene lugar entre 770-1000°C, sin embargo en las muestras de los ensayos y en la inicial está alrededor del 2%, muy por debajo del valor teórico (5%), lo que indica que el proceso de pérdida del agua estructural comienza antes, posiblemente

alrededor de 300°C. Este comportamiento es característico de las bentonitas magnéticas de la cuenca de Madrid (Pozo et. al., 1999, 2001).

V.1.2.2.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante espectroscopía de infrarrojos de las muestras ensayadas a 6 y 60 días no muestra grandes diferencias con respecto a la inicial (figura 5.6). Así, presentan bandas de absorción a 3679, 3625, 3443, 1635, 1009, 671 y 587cm⁻¹ correspondientes a una saponita (ver sección de caracterización).

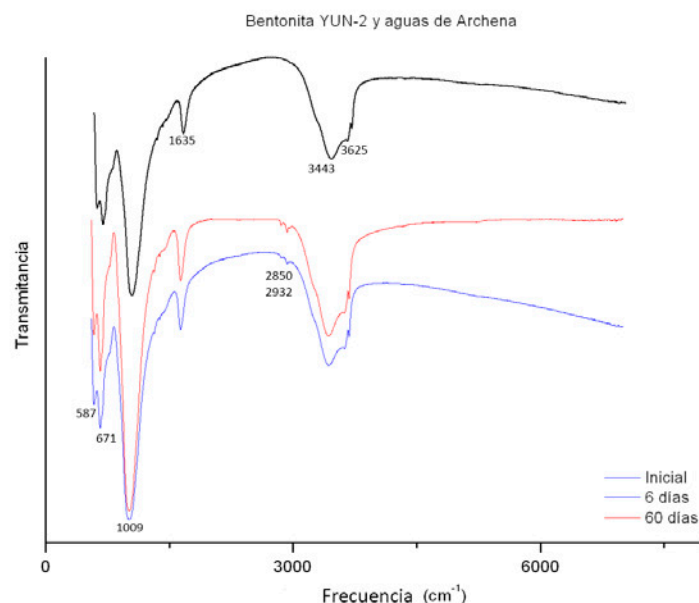


Figura 5. 6. FT-IR de la bentonita YUN-2 inicial y en ensayos con agua de Archena.

V.1.2.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.6 recoge los resultados del análisis de elementos mayores de las muestras de bentonita ensayada con agua de Archena, así como la muestra de control con agua desionizada y el material bentonítico inicial (YUN-2). La figura 5.7 recoge gráficamente los resultados obtenidos.

Tabla 5. 6. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Archena (% w/w).

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	51,97	6,96	2,33	1,01	0,39	0,05	1,57	20,24	<0,05	0,63	14,80
6 días	53,03	7,00	2,37	1,08	0,39	0,05	1,59	20,99	0,03	0,68	12,79
30 días	52,83	7,00	2,34	1,09	0,39	0,05	1,58	20,65	0,02	0,66	13,39
60 días	52,70	7,03	2,31	1,09	0,39	0,05	1,65	20,19	0,03	0,68	13,88
125 días	51,89	6,91	2,36	1,07	0,39	0,05	1,57	20,13	<0,05	0,67	14,93
Control-125	52,24	7,30	2,27	1,04	0,39	0,05	1,58	19,79	<0,05	0,54	14,77

En general las variaciones de concentración, principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO y Na_2O no son significativas puesto que se sitúan cerca del error asociado a la técnica. Los valores de pérdida por calcinación (ppc) varían a lo largo de la experimentación y son los que provocan las variaciones de porcentaje del resto de elementos mayores analizados, como consecuencia de la incipiente precipitación de sales sulfatadas, principalmente thernardita (ligero incremento de Na_2O).

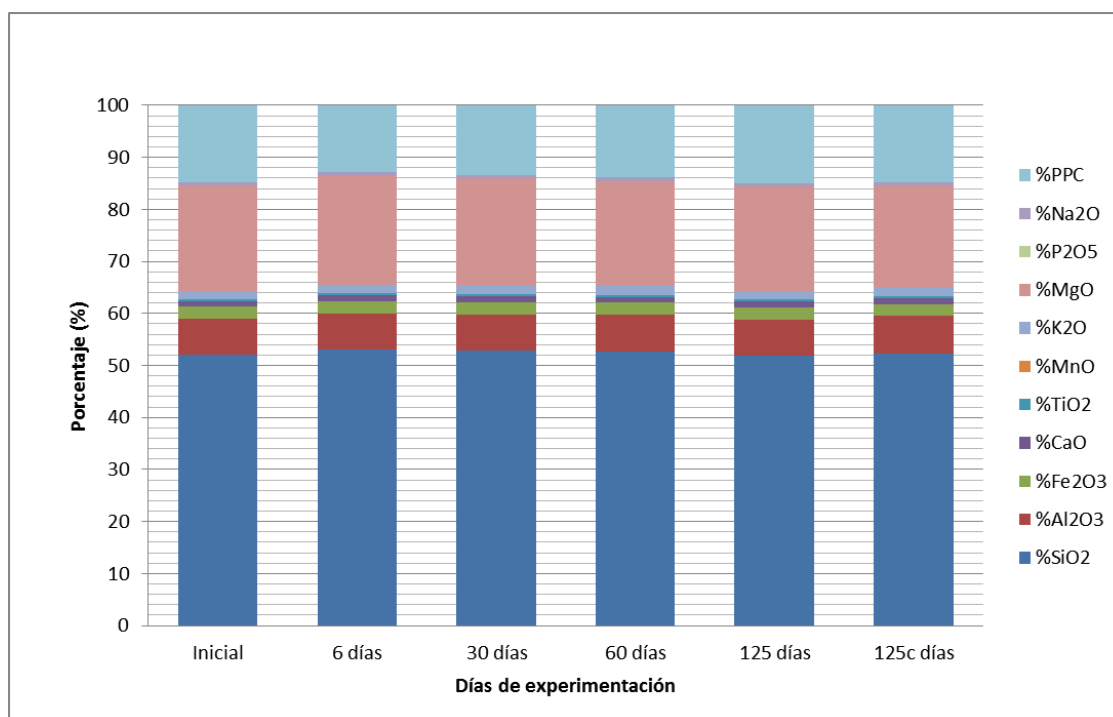


Figura 5. 7. Análisis de elementos mayores en los ensayos de la bentonita YUN-2 con agua de Archena (en % w/w).

V.1.2.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.7 muestra el contenido de elementos traza en las muestras de bentonita ensayadas con agua de Archena. La figura 5.8 recoge los resultados descritos en la tabla 5.7.

Tabla 5. 7. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Archena ($\mu\text{g/g}$).

Días	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	43,00	17,00	6,00	<LD	8,00	46,00	20,00	<LD	<LD	148,00	16,00	2,30
6 días	44,60	16,20	6,80	<LD	12,40	47,20	19,70	<LD	<LD	142,20	15,30	<LD
30 días	42,70	16,60	6,60	<LD	8,30	46,90	20,70	<LD	<LD	145,70	15,80	<LD
60 días	41,70	15,10	4,80	<LD	12,50	44,00	18,00	<LD	<LD	136,60	16,10	<LD
125 días	42,20	17,20	8,40	<LD	10,10	45,80	17,80	<LD	<LD	146,10	15,00	2,60
Control-125	42,80	15,80	6,60	<LD	8,70	45,40	17,50	<LD	<LD	161,20	15,90	2,60

De todos los elementos tóxicos analizados, el Sb presenta concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica. El resto de elementos tóxicos apenas varían (As, Pb, U) aunque destaca el Ba, variando entre $136,6\mu\text{g/g}$ y $146,0\mu\text{g/g}$, inferiores al inicial.

Los elementos tóxico/esenciales Ni y Mo presentan concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica. No se producen variaciones importantes de V, Cr, Co o Zn. Las variaciones de Cu son inferiores a 5,0 µg/g comparado con el valor inicial (8,0 µg/g).

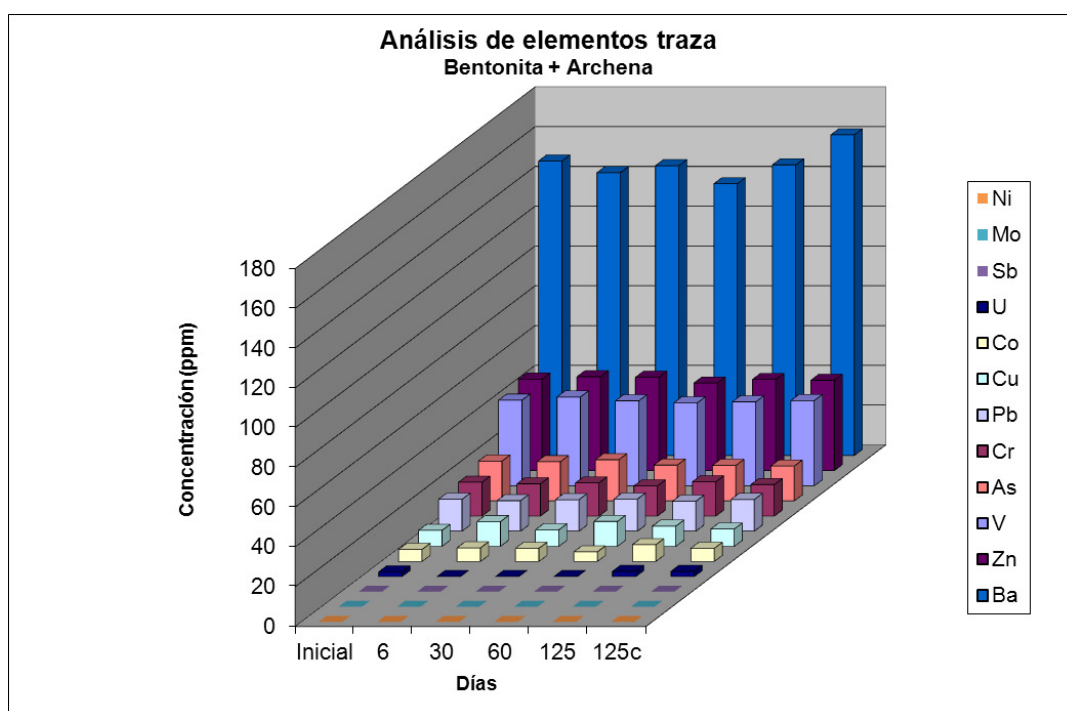


Figura 5. 8. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la bentonita YUN-2 con agua de Archena.

V.1.3. YUN-2 / Carabaña

V.1.3.1. Caracterización del Extracto

V.1.3.1.1. Composición química

La tabla 5.8 muestra los resultados del análisis químico por ICP-MS de los extractos de la muestra de bentonita con agua de Carabaña (aguas CA). El agua inicial se corresponde con el agua del balneario de Carabaña, mientras que el punto Control-125 es el obtenido a los 125 días empleando agua desionizada bajo las mismas condiciones de experimentación.

Tabla 5. 8. Análisis químico de los extractos de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Carabaña (en µg/L).

	Al	V	Mn	Zn	Ba	U	As
Inicial	< 100	< 5	< 50	94,80	< 20	< 5	< 5
6 días	< 100	10,00	408,00	111,80	93,00	25,00	4,80
30 días	217,00	13,00	412,00	133,80	62,00	40,00	8,80
60 días	195,00	12,00	329,00	104,80	53,00	45,00	7,80
125 días	320,00	14,80	286,00	116,80	48,70	55,80	21,90
Control-125	289,00	18,60	4,30	1,70	48,00	7,40	16,90

Los elementos traza Fe, Cr, Co, Ni, Cu, Mo, Sb y Pb se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica. El Mn presenta una movilidad alta ($>250 \mu\text{g/L}$) mientras que Al, Zn, Ba y U presentan una movilidad media ($>10 \mu\text{g/L}$, $< 250 \mu\text{g/L}$). En el caso del V su movilidad es baja ($<10 \mu\text{g/L}$) y el As presenta una movilidad baja-media. La figura 5.9 recoge un esquema de la movilidad de los elementos traza en los extractos.

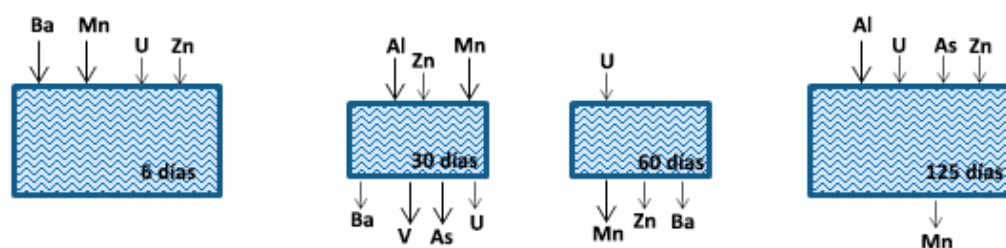


Figura 5. 9. Esquema de movilidad en los extractos de los ensayos de bentonita YUN-2 con agua de Carabaña a 6, 30, 60 y 125 días.

De los elementos tóxicos analizados, se observa que para el Al la concentración a los 6 días es similar a la inicial ($< 100 \mu\text{g/L}$), mientras que en el resto de días de experimentación, el contenido aumenta. El valor más alto de concentración se ha registrado a los 125 días ($289 \mu\text{g/L}$). El Ba aumenta inicialmente a los 6 días en el extracto ($93 \mu\text{g/L}$) pero disminuye su concentración conforme avanza la experimentación. Los elementos U y As presentan un aumento de concentración en las aguas, creciente con el tiempo de experimentación.

De los elementos tóxico/esenciales, el Mn y el Zn son los elementos traza que se movilizan en mayor proporción al extracto. El primero aumenta en los primeros 30 días de experimentación ($412 \mu\text{g/L}$) y luego se produce un descenso progresivo de concentración en los extractos en los puntos a 60 y 125 días. El Zn se moviliza mayoritariamente a los 30 días ($133,8 \mu\text{g/L}$) y disminuye conforme avanza la experimentación. El V aumenta su concentración respecto a los contenidos iniciales ($< 5 \mu\text{g/L}$) de manera progresiva hasta los 125 días ($14,8 \mu\text{g/L}$).

V.1.3.1.2. Análisis de aniones

La tabla 5.9 muestra el análisis de aniones por cromatografía iónica de los extractos del experimento con la bentonita (YUN-2) ensayada con agua de Carabaña. También se recogen los resultados iniciales del agua desionizada empleada para el punto de control (Blanco), el análisis aniónico del agua del balneario de Carabaña (Inicial) y el punto de control a 125 días con agua desionizada (Control-125).

No hay presencia de aniones BrO_3^- y los contenidos encontrados de Br^- , F^- , NO_3^- y NO_2^- no son significativos. Es relevante la presencia de Cl^- y de SO_4^{2-} en los extractos. En los cloruros, se producen variaciones de concentración a lo largo de la experimentación, con descensos de concentración en los puntos a 6, 30 y 125 días posiblemente debido a la recombinación de este anión con cationes del medio para formar especies precipitadas. El punto a 60 días presenta un aumento de concentración de Cl^- posiblemente debido a fenómenos de redisolución de especies cloruradas formadas durante los primeros días de experimentación. En el caso de los sulfatos (SO_4^{2-}), se producen variaciones del contenido de éstos, debido a los fenómenos de precipitación de sales sulfatadas (principalmente con sodio). Destaca un menor contenido a los 30 días.

Tabla 5. 9. Análisis aniónico de los extractos de la bentonita YUN-2 con aguas de Carabaña y el punto de control a 125 días con agua desionizada (mg/L).

Extractos	BrO ₃ ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻
Blanco	n.d.	n.d.	<1,0	<0,5	<2,0	<0,5	<2,0
Inicial	n.d.	1,5	2152,0	1,1	23,8	1,0	71706,9
6 días	n.d.	2,4	2134,3	1,4	20,6	1,0	75937,4
30 días	n.d.	n.d.	2036,5	6,3	165,1	n.d.	63499,2
60 días	n.d.	n.d.	2212,6	6,3	164,8	n.d.	67908,9
125 días	n.d.	n.d.	2136,1	6,4	170,2	n.d.	65878,9
Control-125	n.d.	<1,0	3,6	<0,5	3,0	<0,5	22,2

n.d. No detectado

V.1.2.1.3. Conductividad y pH

La tabla 5.10 recoge los resultados de pH y conductividad para los ensayos de la bentonita YUN-2 con el agua del balneario de Carabaña (aguas CA). El punto de control (Control-125) es una mezcla de bentonita YUN-2 y agua desionizada durante 125 días en las mismas condiciones de ensayo que el resto de experimentos.

Tabla 5. 10. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña y punto de control.

	pH (ex)	Conductividad
Aguas CA	8,32	69,0 mS/cm
6 días	7,69	64,70 mS/cm
30 días	7,77	63,00 mS/cm
60 días	8,10	71,10 mS/cm
125 días	8,24	72,10 mS/cm
Control-125	8,51	388,00 μS/cm

Para los ensayos con agua del balneario de Carabaña (agua CA), el pH de los extractos aumenta conforme pasan los días de experimentación, pero con valores inferiores a los del agua de partida (pH 8,32). En comparación con el ensayo de control (Control-125), el experimento a 125 días presenta un pH ligeramente inferior (pH 8,24 frente a 8,51). En la conductividad se produce un ligero descenso de la misma hasta los 30 días (63 mS/cm) con respecto a las aguas de balneario (69 mS/cm). A partir de los 60 días, se produce un ligero aumento de conductividad hasta los 125 días (72,1 mS/cm). Éste último es muy superior al encontrado en Control-125 (388 μS/cm).

V.1.3.2. Caracterización del Sólido

V.1.3.2.1. Mineralogía

La tabla 5.11 recoge los resultados de la mineralogía total y de la arcilla de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Carabaña. La figura 5.10 muestra un difractograma representativo del ensayo.

Tabla 5. 11. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la bentonita YUN-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Carabaña (%).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do	Te	Y	d(060)
Inicial	91	3	3	3	Id	Id			1,526
6 días	89	2	2	4	Id	Id	4	Id	1,527
30 días	89	2	2	3	Id	Id	4	Id	1,526
60 días	89	2	1	4	Id	Id	3	Id	1,526
125 días	89	2	2	3	Id	Id	4		1,527

Días	Sm	Ill	K	FWHM Sm	FWHM Ill	Sche - Sm	Sche - Ill
Inicial	86	13	1	1,203	0,245	7	36
6	80	20	-	1,253	0,227	7	39
30	86	14	-	1,260	0,241	7	37
60	83	16	1	1,285	0,239	7	38
125	80	19	1	1,224	0,274	7	32

Leyenda: F = Filosilicatos; Q = Cuarzo; Kf = Feldespato potásico; Pl = Plagioclasa; Ca = Calcita; Do = Dolomita; Te = Thernardita; Y = Yeso; Sm = Esmectita; Ill= Illita; K = Caolinita.

Se han observado descensos del porcentaje de filosilicatos (2%) y cuarzo (1%), así como variaciones de los feldespatos, relacionados con la precipitación de thernardita (3-4%) en todos los puntos de ensayo y los indicios de yeso en algunos puntos.

Desde el punto de vista de la fracción arcilla (figura 5.11), el mineral de la arcilla más abundante es la esmectita. El porcentaje de ésta disminuye varía en todos los ensayos (excepto el punto a 30 días), siendo más acusado en el punto a 6 días y 125 días (80%). La illita por el contrario presenta el fenómeno contrario. No obstante estas variaciones entran dentro del margen de error de la semicuantificación por lo que se puede afirmar que ha habido pocas variaciones entre puntos de ensayo. Con respecto al tamaño de cristalito, éste permanece con valor de 7 nm en la esmectita, mostrando cierta variación en el caso de la illita (32-39 nm).

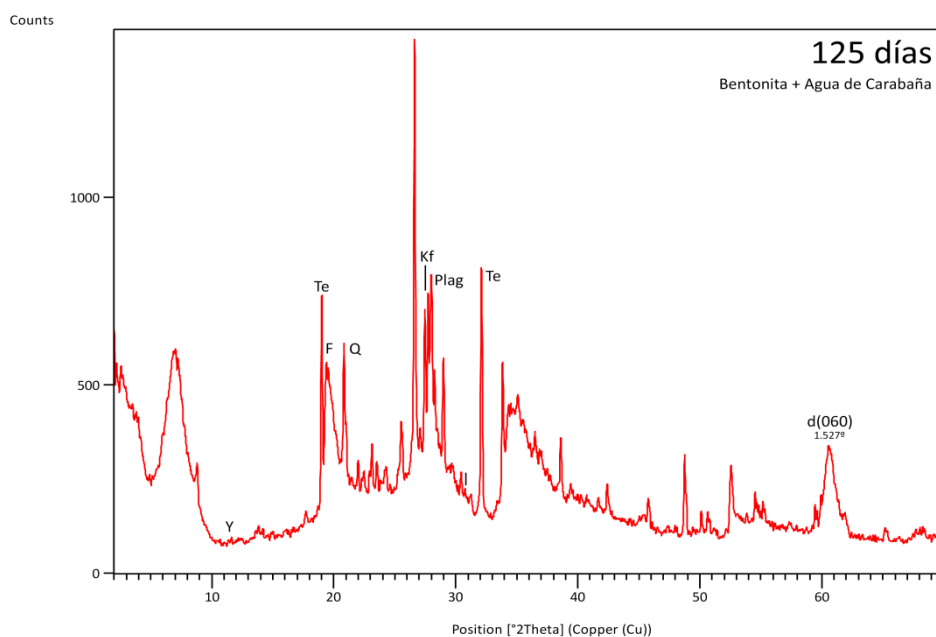


Figura 5. 10. Difractograma de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña a 125 días.

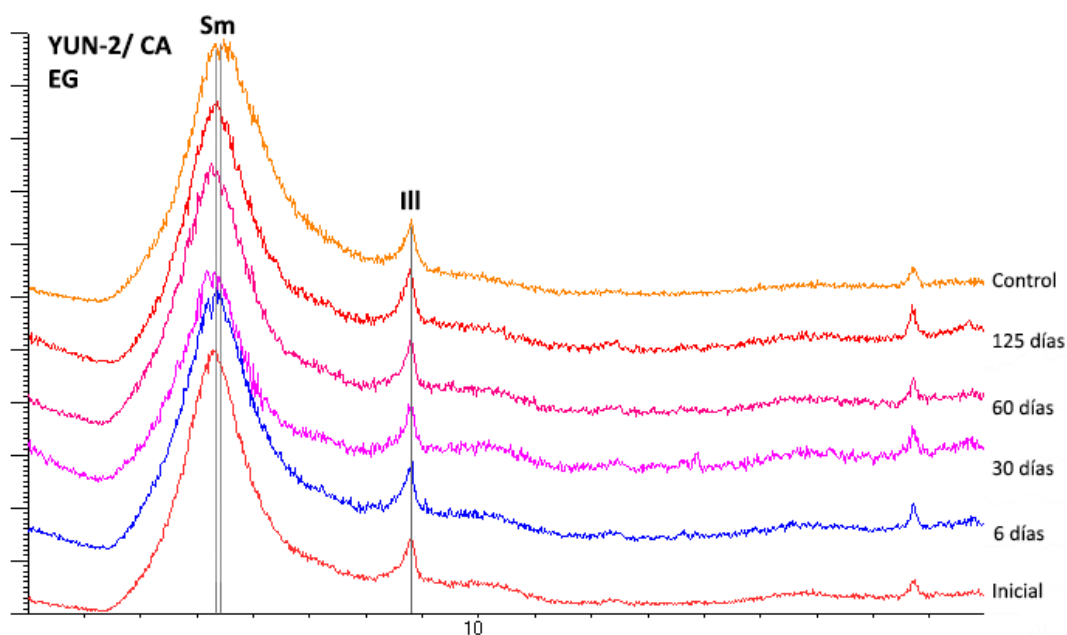


Figura 5. 11. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras YUN-2 inicial, ensayadas con agua de Carabaña y punto de control.

Los valores de FWHM de la esmectita (figura 5.12, color azul) encontrados en los puntos de ensayo son mayores que el valor inicial de la muestra ($1,203^{\circ}2\theta$) indicando en consecuencia una reducción de la cristalinidad en la muestra. En cuanto a la illita, presenta variaciones durante la experimentación para finalmente a los 125 días presentar una menor agudeza de pico y por tanto menor cristalinidad.

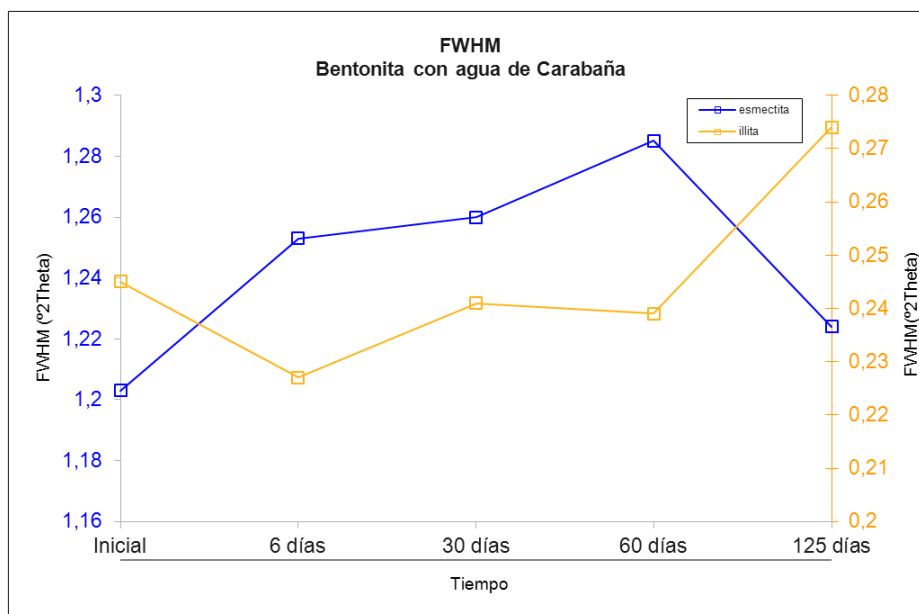


Figura 5. 12. Valores de FWHM de illita (naranja) y esmectita (azul) en experimentos de las bentonitas YUN-2 con agua de Carabaña.

V.1.3.2.1.1. Análisis termogravimétrico

La tabla 5.12 recoge el porcentaje de pérdida de peso en distintos rangos de temperatura para la muestra inicial YUN-2 y ensayadas con agua de Carabaña a 6 y 60 días, mediante análisis termogravimétrico.

Tabla 5. 12. Porcentajes de pérdida de peso en el análisis termogravimétrico de YUN-2 inicial, 6 días y 60 días con agua de Carabaña (en % en peso).

	20-105°C	105-200°C	200-770°C	770-1000°C	TOTAL
Inicial	6,72	1,09	3,82	1,82	13,45
6 días	6,26	1,01	4,05	3,67	14,99
60 días	5,90	1,04	3,95	3,72	14,61

La pérdida total entre 20 y 1000°C en las muestras ensayadas es ligeramente superior en 1%-1,5% a la muestra de partida. En el rango entre 20-200°C se produce la pérdida del agua ceolítica (adsorbida y de hidratación de cationes interlaminares) que en las muestras ensayadas oscila entre 6,94 y 7,27%, muy similar al de la muestra de partida (7,81%). La pérdida de agua estructural debida a deshidroxilación en las esmectitas trioctaédricas tiene lugar entre 770-1000°C, sin embargo en las muestras de los ensayos ronda el 3,7%, el doble que en la muestra inicial. Estos valores están muy por debajo del valor teórico (5%), lo que indica que el proceso de pérdida del agua estructural comienza antes, posiblemente alrededor de 300°C. La presencia de thernardita en las muestras de ensayos habría influido en su comportamiento térmico.

V.1.3.2.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante espectroscopía de infrarrojos de las muestras ensayadas a 6 y 60 días no muestra grandes diferencias con respecto a la inicial (figura 5.13). Así, presentan bandas de

absorción a 3678, 3629, 3443, 1633, 1304, 1001, 661 y 581 cm^{-1} correspondientes a una esmectita trioctaédrica de tipo saponita. Destaca en las muestras ensayadas la presencia de bandas de absorción a 616-638 cm^{-1} que se interpretan como debido a la thernardita (Van der Marel et al. 1976) así como la presencia de un hombro alrededor de 1100 cm^{-1} que sugiere la presencia de sílice amorfa.

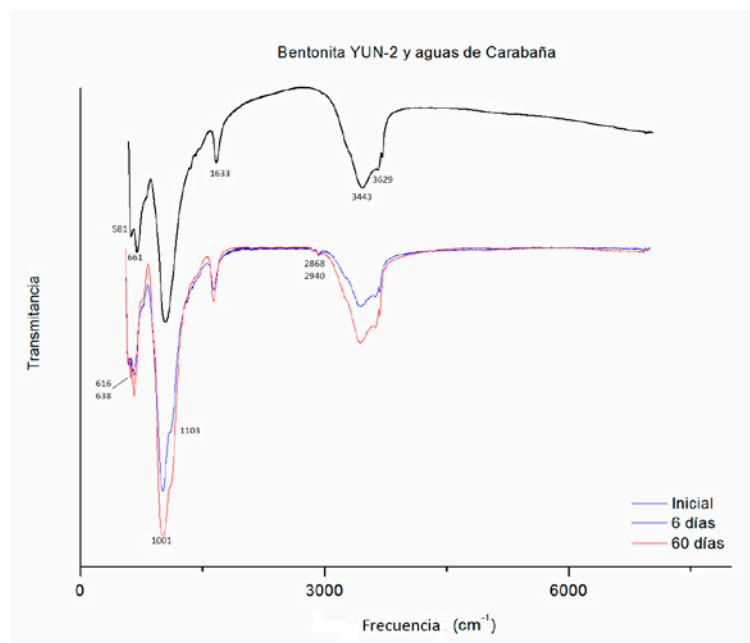


Figura 5. 13. FT-IR de la bentonita YUN-2 inicial y en ensayos con agua de Carabaña.

V.1.3.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.13 recoge los resultados del análisis de elementos mayores de las muestras de la bentonita ensayada con agua de Carabaña, así como la muestra de control con agua desionizada y el material bentonítico inicial (YUN-2). La figura 5.14 recoge gráficamente los resultados obtenidos.

Tabla 5. 13. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Carabaña (% w/w).

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	PPC
Inicial	51,97	6,96	2,33	1,01	0,39	0,05	1,57	20,24	<0,05	0,63	-	14,80
6 días	48,13	6,39	2,15	0,99	0,37	0,04	1,51	18,40	<0,05	4,80	2,24	14,94
30 días	46,91	6,11	2,09	0,95	0,35	0,05	1,40	18,07	<0,05	4,71	2,30	17,05
60 días	47,99	6,35	2,13	0,97	0,36	0,05	1,44	18,41	<0,05	4,72	2,36	15,21
125 días	46,42	6,15	2,10	1,02	0,35	0,05	1,34	18,05	<0,05	4,99	4,90	14,62
Control-125	52,24	7,30	2,27	1,04	0,39	0,05	1,58	19,79	<0,05	0,54	-	14,77

Se observan variaciones en los porcentajes de SiO₂, MgO, Na₂O y ppc. Los dos primeros presentan un descenso de concentración (\approx 3%-5% para SiO₂, 2% para MgO) muy similar entre puntos de ensayo debido a la precipitación de thernardita (reflejado en el porcentaje de SO₃) que disminuye el contenido porcentual de los filosilicatos. Además el contenido en Na₂O aumenta como

consecuencia de la precipitación de esta sal sulfatada, que también se refleja en la pérdida por calcinación que aumenta con carácter general por este motivo.

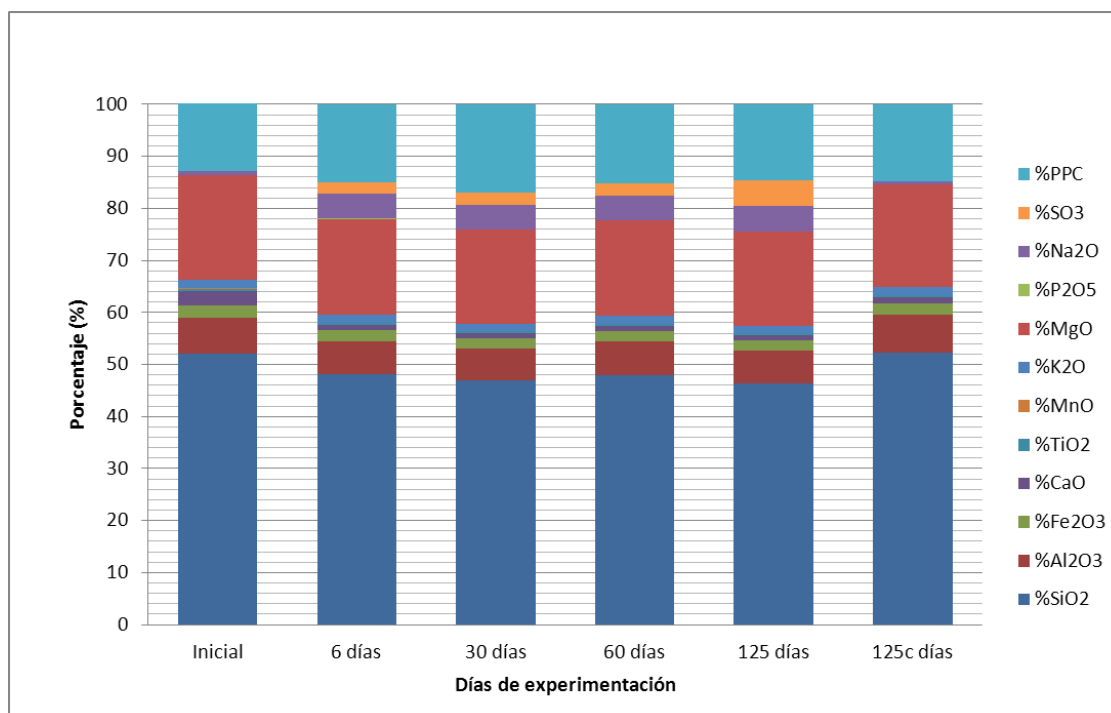


Figura 5. 14. Análisis de elementos mayores en los ensayos de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña (en % w/w).

V.1.3.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.14 muestra el contenido de elementos traza en las muestras de bentonita ensayadas con agua de Carabaña. La figura 5.15 recoge los resultados descritos en la tabla 5.13.

Tabla 5. 14. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Carabaña ($\mu\text{g/g}$).

Días	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	43,00	17,00	6,00	<LD	8,00	46,00	20,00	<LD	<LD	148,00	16,00	2,30
6	39,80	15,00	5,90	<LD	9,20	41,70	20,20	<LD	<LD	131,10	15,20	<LD
30	40,20	15,80	7,70	<LD	6,50	41,70	18,70	<LD	<LD	123,70	14,80	<LD
60	39,00	14,20	5,60	<LD	6,20	40,60	18,90	<LD	<LD	122,50	13,90	<LD
125	38,10	13,60	6,80	<LD	8,90	40,40	17,10	<LD	<LD	122,90	13,60	1,60
125c	42,80	15,80	6,60	<LD	8,70	45,40	17,50	<LD	<LD	161,20	15,90	2,60

De los elementos potencialmente tóxicos analizados, se observan variaciones muy pequeñas de concentración en As, Pb y U. En el caso del Ba la variación de la concentración abarca desde 122,9 $\mu\text{g/g}$ a 131,1 $\mu\text{g/g}$, por debajo de la concentración inicial. Los elementos tóxico/esenciales Ni y Mo se encuentran por debajo de los límites de detección. Mientras que los elementos V, Cr, Co y Cu apenas varían entre experimentos y tampoco comparando con sus concentraciones iniciales. Se observan variaciones en el Zn algo más significativas que las anteriores descritas. Estas variaciones descritas (sobre todo Ba y Zn) están relacionadas con la presencia de fases precipitadas de

thernardita, que disminuye la cantidad porcentual de filosilicatos y terrígenos de la muestra, consecuentemente reduciendo la cantidad presente de estos elementos traza.

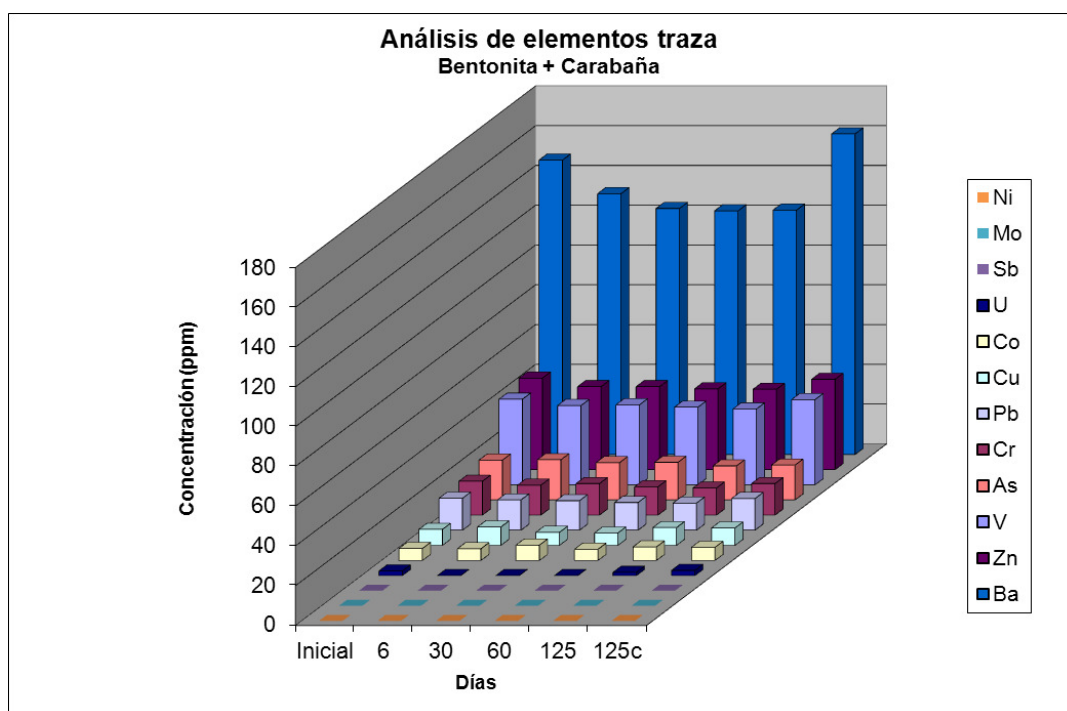


Figura 5. 15. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña.

V.1.4. YUN-2 / Fuentes del Trampal

V.1.4.1. Caracterización del Extracto

V.1.4.1.1. Composición química

La tabla 5.15 muestra los resultados del análisis químico por ICP-MS de los extractos de la muestra de bentonita con agua de Fuentes del Trampal (aguas TRA). El agua inicial se corresponde con el agua del balneario de Fuentes del Trampal, mientras que el punto Control-125 es el obtenido a los 125 días empleando agua desionizada bajo las mismas condiciones de experimentación.

Tabla 5. 15. Análisis químico de los extractos de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal (en µg/L).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ba	U	As
Inicial	65,10	<LD	0,50	624,00	5861,00	5,60	6,2	<LD	57,8	<LD	4,20	0,10	4,70
6 días	293,30	13,80	1,10	4,70	107,00	0,10	<LD	0,70	6,70	1,90	25,70	5,00	11,90
30 días	356,30	17,40	0,90	6,70	213,00	0,10	0,9	3,70	15,80	4,90	34,30	6,70	14,00
60 días	89,70	17,30	0,50	2,00	35,20	<0,05	<LD	0,80	1,90	3,10	43,30	8,30	15,00
125 días	102,30	20,10	0,70	2,40	49,20	<LD	<LD	1,40	3,40	3,30	46,10	8,70	17,40
Control-125	289,30	18,60	0,60	4,30	95,10	<LD	<LD	1,30	1,70	2,10	48,10	7,40	16,80

Los elementos traza Sb y Pb se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica. El Al presenta una movilidad media-alta dependiendo del punto de ensayo. Los elementos Mn y Fe comienzan con una movilidad muy alta los primeros 6 días y posteriormente se va atenuando (media o muy baja), de manera similar a como ocurre con el V, Ba y el Zn que comienzan con una movilidad media y termina en muy baja. Los elementos Cr, Co, Ni, U y Mo presenta movilidades bajas y muy bajas. La figura 5.16 muestra un esquema de la movilidad de los elementos traza en los extractos.

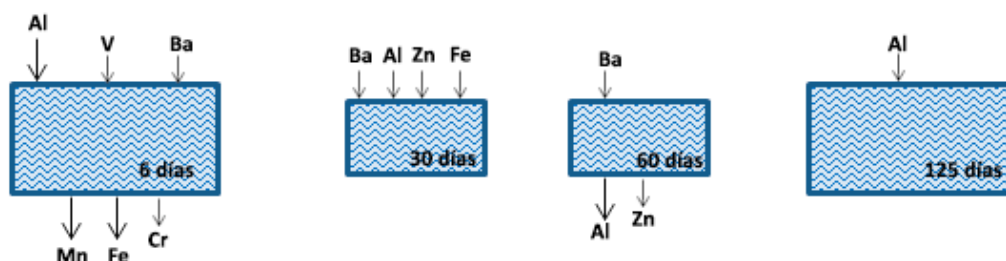


Figura 5. 16. Esquema de movilidad en los extractos de los ensayos de bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a 6, 30, 60 y 125 días.

De los elementos traza potencialmente tóxicos analizados, el Al presenta en sus extractos un aumento de concentración durante los 30 primeros días (356,3 µg/L) que desciende posteriormente. En cuanto al As, se produce un aumento de concentración que es lineal durante los 125 días de experimentación tal y como se muestra en la tabla. Este comportamiento se puede observar también en el Ba y en el U.

De los elementos tóxico/esenciales analizados, se observan descensos de concentración importantes en los elementos traza Mn y Fe, donde las diferencias entre la concentración inicial y la medida a los 60 días llega hasta 622 µg/L en el caso del Mn, y de 5825,8 µg/L en el caso del Fe. El V aumenta progresivamente su concentración en los extractos al avanzar el experimento, mientras que el Cr no presenta movilidad apreciable a lo largo del ensayo. Los elementos Co y Ni presentan descensos de concentración a partir de los 6 días, siendo inferiores al límite de detección a partir de los 60 días. La movilidad de Cu y Mo a lo largo de los experimentos es muy baja, inferior a 5µg/L, mientras que el Zn presenta en los extractos un descenso de concentración importante.

V.1.4.1.2. Análisis de aniones

La tabla 5.16 muestra el análisis de aniones por cromatografía iónica de los extractos del experimento con la bentonita (YUN-2) ensayada con agua de Fuentes del Trampal. También se recogen los resultados iniciales del agua desionizada empleada para el punto de control (Blanco), el análisis aniónico del agua del balneario de Fuentes del Trampal (Inicial) y el punto de control a 125 días con agua desionizada (Control-125).

Se observa que los contenidos en BrO_3^- , Br^- , F^- , NO_3^- y NO_2^- no presentan variaciones importantes durante la experimentación. No obstante Cl^- y SO_4^{2-} presentan algunas variaciones, principalmente debido a la disolución de especies con aniones sulfato o cloruro. Este fenómeno es más acusado en los sulfatos.

Tabla 5. 16. Análisis aniónico de los extractos de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal y el punto de control a 125 días con agua desionizada (mg/L).

Extractos	BrO ₃ ⁻	Br ⁻	Cl ⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻
Blanco	n.d.	n.d.	<1,0	<0,5	<2,0	<0,5	<2,0
Inicial	n.d.	<1,0	7,53	<0,5	n.d.	n.d.	4,29
6 días	n.d.	<1,0	11,79	<0,5	2,8	<0,5	31,8
30 días	n.d.	<1,0	11,56	<0,5	3,2	<0,5	25,67
60 días	n.d.	<1,0	11,34	<0,5	4	<0,5	22,78
125 días	n.d.	<1,0	19,4	0,97	18,63	n.d.	27,4
Control-125	n.d.	<1,0	3,64	<0,5	3	<0,5	22,21

n.d. No detectado

V.1.4.1.3. Conductividad y pH

La tabla 5.17 recoge los resultados de pH y conductividad para los ensayos de la bentonita YUN-2 y el agua del balneario de Fuentes del Trampal (aguas TRA). El punto de control (Control-125) es una mezcla de bentonita YUN-2 y agua desionizada durante 125 días en las mismas condiciones de ensayo que el resto de experimentos.

Tabla 5. 17. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal y punto de control.

	pH (ex)	Conductividad
Aguas TRA	6,29	2,36 mS/cm
6 días	8,08	449,00 µS/cm
30 días	8,53	422,00 µS/cm
60 días	8,49	389,00 µS/cm
125 días	7,89	402,00 µS/cm
Control-125	8,51	388,00 µS/cm

En los ensayos con agua de balneario de Fuentes del Trampal (agua TRA) se observa un aumento generalizado del pH de los extractos con respecto al pH del agua de manantial (pH 6,29). Todos los valores de pH de los extractos, a excepción del punto a 125 días (pH 7,89) se encuentran por encima de pH 8. En cuanto a la conductividad, todos los valores son inferiores al encontrado en el agua de balneario (2,36 mS/cm). De hecho, los valores son todos inferiores a 450 µS/cm. Se produce, de manera general un descenso de la conductividad que es menor en el punto a 60 días con una conductividad de 389 µS/cm. En comparación con el punto de control (Control-125), el punto a 125 días presenta un valor superior (402 µS/cm) al del primero (388 µS/cm).

V.1.4.2. Caracterización del Sólido

V.1.4.2.1. Mineralogía

La tabla 5.18 recoge los resultados de la mineralogía total y de la arcilla de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal. La figura 5.17 muestra un difractograma representativo del ensayo.

Tabla 5. 18. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la bentonita YUN-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Fuentes del Trampal (%).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do	Te	d(060)
Inicial	91	3	3	3	id	id		1,526
6 días	89	5	2	4		Id	Id	1,530
30 días	91	4	2	2	Id	Id		1,531
60 días	89	3	4	3	Id	Id	Id	1,530
125 días	91	2	4	3				1,527

Días	Sm	Ill	K	FWHM Sm	FWHM Ill	Sche - Sm	Sche - Ill
Inicial	86	13	1	1,203	0,245	7	36
6 días	86	14	id	1,262	0,343	7	27
30 días	81	19	id	1,440	0,362	6	34
60 días	79	21	id	1,485	0,443	6	31
125 días	82	17	1	1,240	0,346	7	28

Leyenda: F = Filosilicatos; Q = Cuarzo; Kf = Feldespato potásico; Pl = Plagioclasa; Ca = Calcita; Do = Dolomita; Te = Thernardita; Sm = Esmeclita; Ill= Illita; K = Caolinita.

Apenas se producen variaciones en los porcentajes de filosilicatos, cuarzo y feldespatos, siempre considerando que éstas se encuentran dentro del error asociado a la semicuantificación.

En la fracción arcilla (figura 5.18), la esmeclita es el mineral principal, variando desde 79%-86% y la illita varía desde el 14-21% y aparecen indicios de caolinita. Estas variaciones, al igual que en la mineralogía total, se consideran dentro del error asociado a la semicuantificación por lo que puede considerarse que no ha habido una variación sustancial en la mineralogía. El tamaño de cristalito de la esmeclita oscila entre 6-7 nm, mientras que la illita presenta mayor variación (27-36 nm).

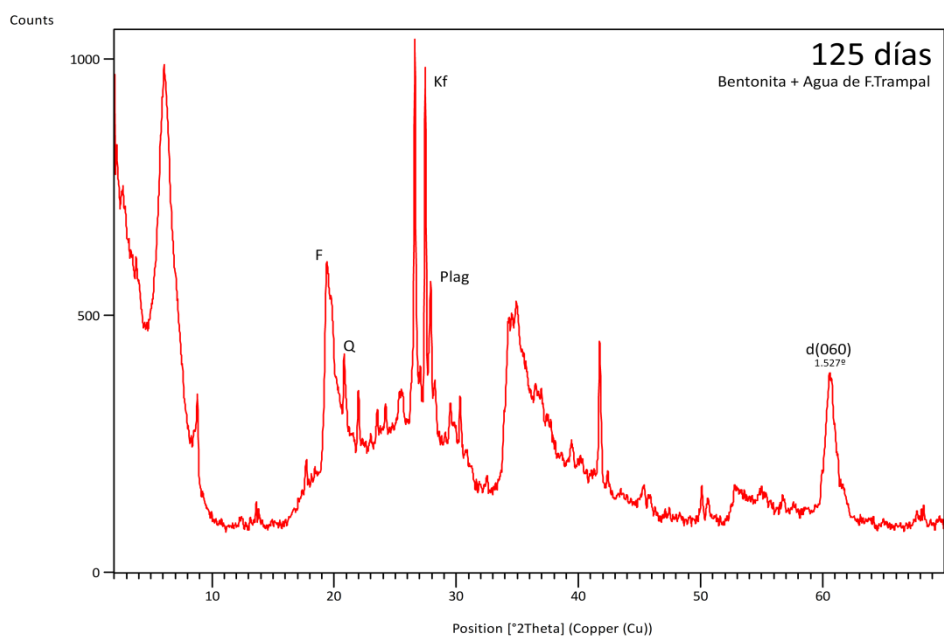


Figura 5. 17. Difractograma de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a 125 días.

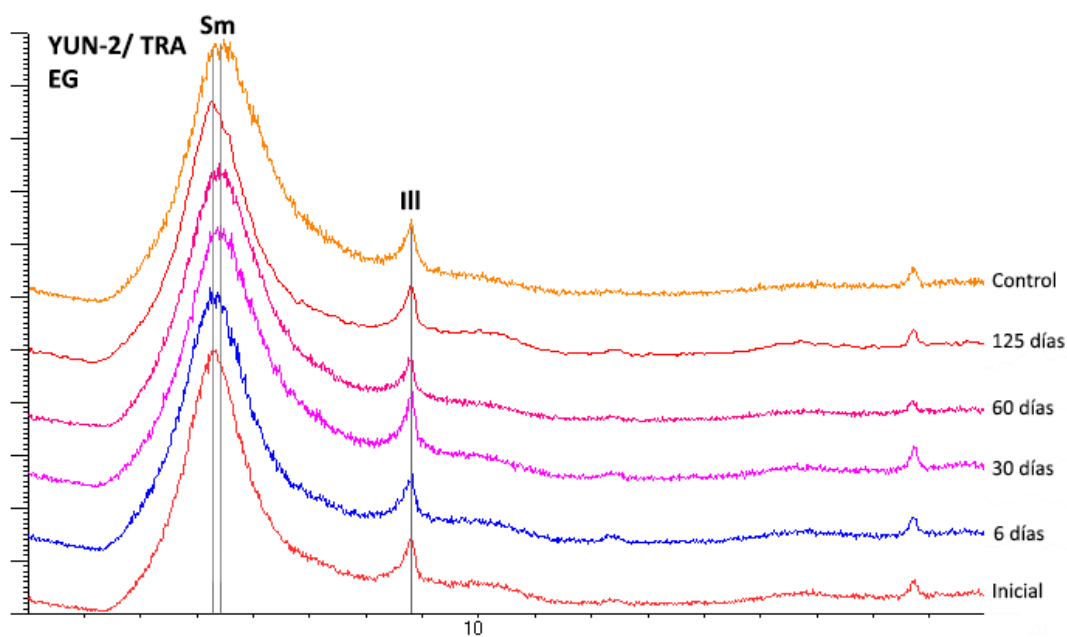


Figura 5. 18. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras YUN-2 inicial, ensayadas con agua de Fuentes del Trampal y punto de control.

Los valores de FWHM de la esmectita (figura 5.19, color azul) aumentan respecto al inicial lo que indica que el pico 001 de la esmectita presentan menor cristalinidad que la esmectita original. En cuanto a la illita, el valor de FWHM aumenta durante toda la experimentación, siendo muy acusado durante los primeros 60 días, indicando una degradación del pico de illita y consecuentemente, menor cristalinidad.

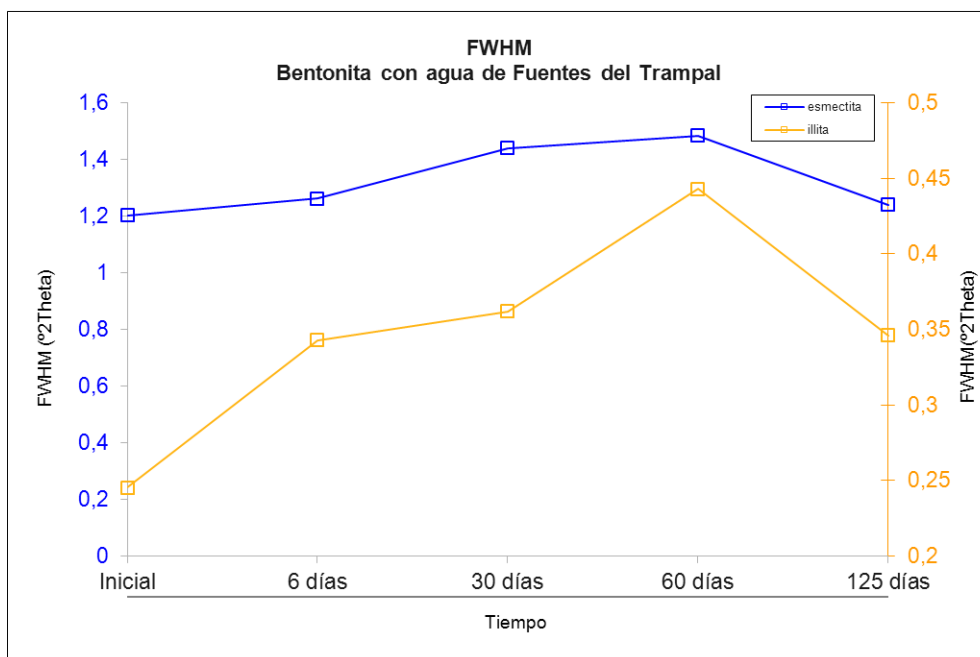


Figura 5. 19. Valores de FWHM de illita (naranja) y esmectita (azul) en experimentos de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.

V.1.4.2.1.1. Análisis termogravimétrico

La tabla 5.19 recoge el porcentaje de pérdida de peso en distintos rangos de temperatura para la muestra inicial YUN-2 y ensayadas con agua de Fuentes del Trampal a 6 y 60 días, mediante análisis termogravimétrico.

Tabla 5. 19. Porcentajes de pérdida de peso en el análisis termogravimétrico de YUN-2 inicial, 6 días y 60 días con aguas de Fuentes del Trampal (en % en peso).

	20-105°C	105-200°C	200-770°C	770-1000°C	TOTAL
Inicial	6,72	1,09	3,82	1,82	13,45
6 días	7,40	1,39	3,86	1,90	14,55
60 días	7,92	1,81	3,61	1,94	15,28

La pérdida total entre 20 y 1000°C en las muestras ensayadas es ligeramente superior (hasta 1,83%) a la muestra de partida. En el rango entre 20-200°C se produce la pérdida del agua ceolítica (adsorbida y de hidratación de cationes interlaminares) que en las muestras ensayadas oscila entre 8,79 y 9,73% superiores al de la muestra de partida (7,81%). La pérdida de agua estructural debida a deshidroxilación en las esmectitas trioctaédricas tiene lugar entre 770-1000°C, sin embargo en las muestras de los ensayos y en la inicial está alrededor del 2%, muy por debajo del valor teórico (5%), lo que indica que el proceso de pérdida del agua estructural comienza antes, posiblemente alrededor de 300°C.

V.1.3.2.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante espectroscopía de infrarrojos de las muestras ensayadas a 6 y 60 días no muestra grandes diferencias con respecto a la inicial (figura 5.20). Así, presentan bandas de

absorción a 3679, 3623, 3426, 1637, 1010, 653 y 582 cm^{-1} correspondientes a una esmectita trioctaédrica de tipo saponita.

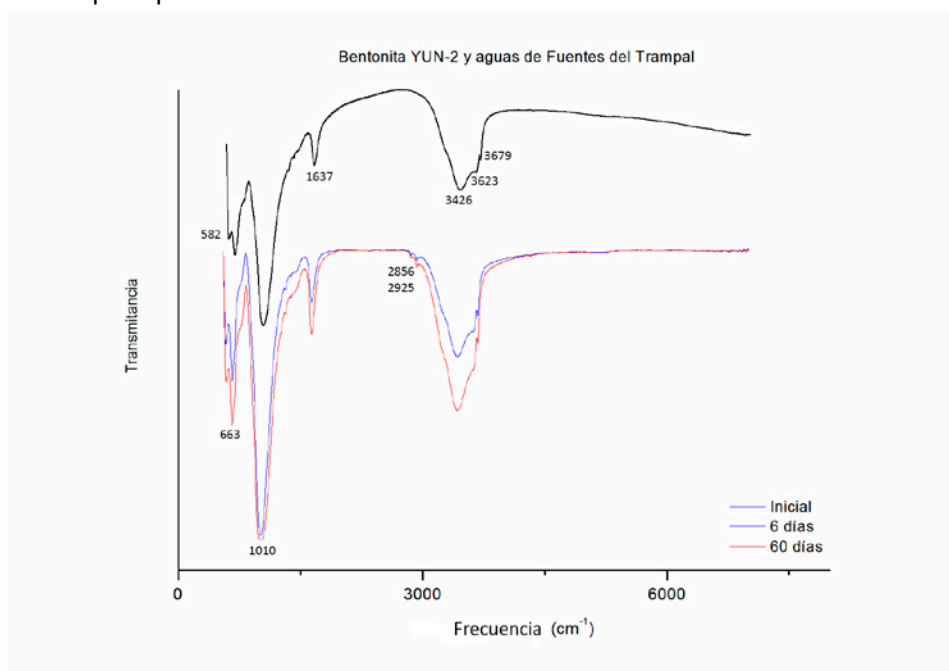


Figura 5. 20. FT-IR de la bentonita YUN-2 inicial y con agua de Fuentes del Trampal.

V.1.4.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.20 recoge los resultados del análisis de elementos mayores de las muestras de bentonita ensayada con agua de Fuentes del Trampal, así como la muestra de control con agua desionizada y el material bentonítico inicial (YUN-2). La figura 5.21 recoge gráficamente los resultados obtenidos.

Tabla 5. 20. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Fuentes del Trampal (% w/w).

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	51,97	6,96	2,33	1,01	0,39	0,05	1,57	20,24	<0,05	0,63	14,80
6 días	52,28	6,97	2,34	1,00	0,39	0,05	1,61	20,40	<0,05	0,47	14,45
30 días	51,67	7,06	2,38	1,02	0,39	0,06	1,58	19,94	<0,05	0,53	15,35
60 días	52,79	7,07	2,23	1,13	0,40	0,06	1,72	19,13	<0,05	0,57	14,86
125 días	52,53	7,00	2,34	1,00	0,40	0,06	1,55	20,55	<0,05	0,46	14,10
Control-125	52,24	7,30	2,27	1,04	0,39	0,05	1,58	19,79	<0,05	0,54	14,77

No se producen variaciones destacadas entre los contenidos iniciales y los encontrados en los puntos de ensayo, ya que la práctica ausencia de precipitados no varía en exceso la mineralogía, y por tanto, el contenido de elementos mayores.

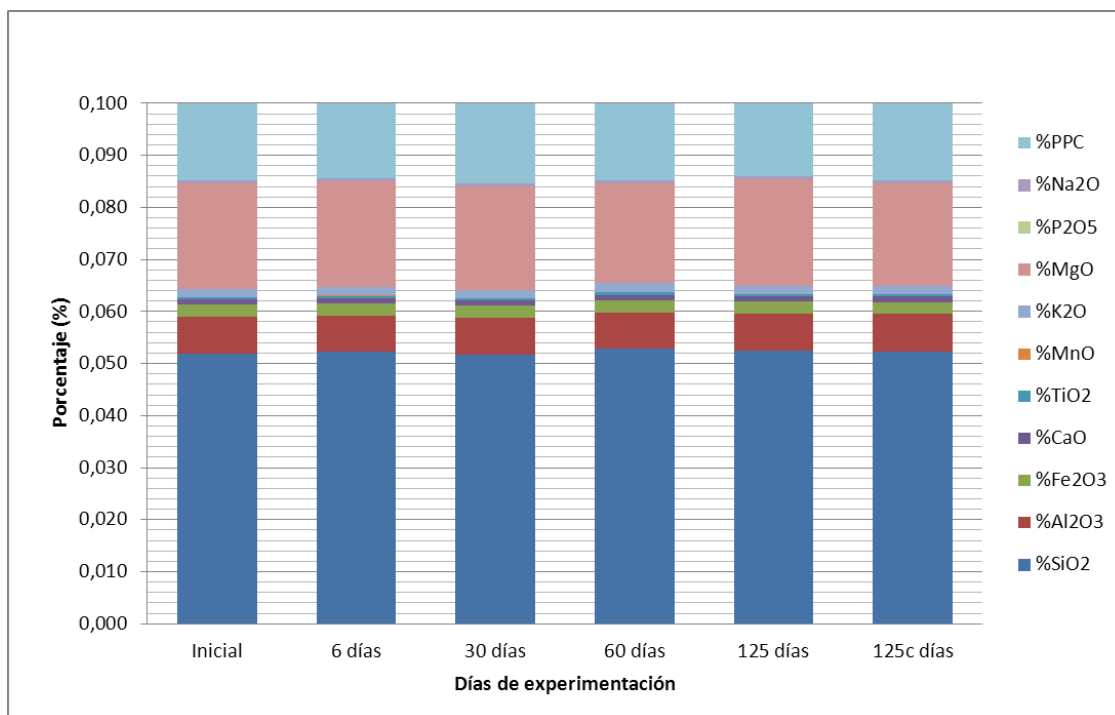


Figura 5. 21. Análisis de elementos mayores en los ensayos de bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal (en % w/w).

V.1.4.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.21 muestra el contenido de elementos traza en las muestras de bentonita ensayadas con agua de Fuentes del Trampal. La figura 5.22 recoge los resultados descritos en la tabla 5.20.

Tabla 5. 21. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Fuentes del Trampal ($\mu\text{g/g}$).

Días	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	43,00	17,00	6,00	<LD	8,00	46,00	20,00	<LD	<LD	148,00	16,00	2,30
6	42,10	16,20	8,20	<LD	9,80	46,40	20,50	<LD	<LD	147,40	15,40	<LD
30	43,20	16,20	7,40	<LD	8,30	45,40	20,50	<LD	<LD	148,00	15,50	1,80
60	41,30	16,40	6,30	<LD	9,20	44,80	18,10	<LD	<LD	158,90	18,00	2,20
125	42,00	16,00	7,00	<LD	7,00	46,00	18,00	<LD	<LD	150,00	14,00	2,20
125c	42,80	15,80	6,60	<LD	8,70	45,40	17,50	<LD	<LD	161,20	15,90	2,60

De los elementos potencialmente tóxicos, el Sb se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica; de los elementos tóxico/esenciales el Ni y Mo también se encuentran por debajo de los límites de detección.

No se producen variaciones importantes en los elementos traza potencialmente tóxicos medidos, y las diferencias entre unos experimentos y otros se deben a las escasas variaciones encontradas en la mineralogía (indicios de precipitación de sales sulfatadas). De la misma manera, las variaciones de concentración encontradas para los elementos traza tóxico/esenciales medidos no son destacables.

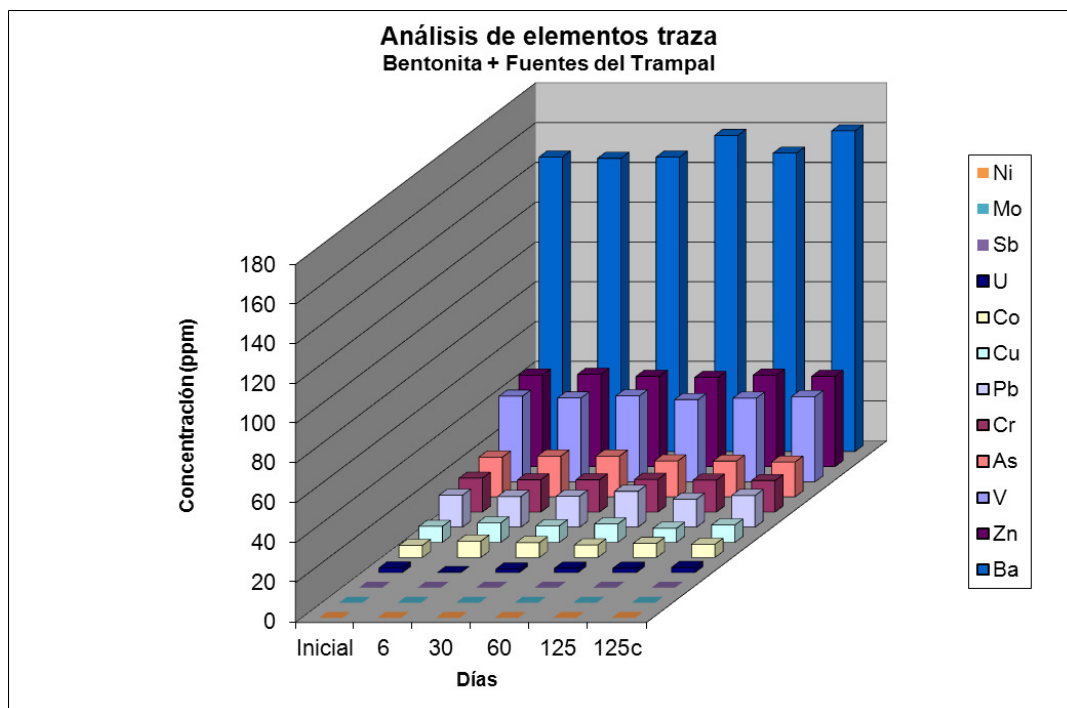


Figura 5. 22. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal ($\mu\text{g/g}$).

V.1.5. CAR-2 / Archena

V.1.5.1. Caracterización del Extracto

V.1.5.1.1. Composición química

La tabla 5.22 muestra los resultados del análisis químico por ICP-MS de los extractos de la de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena (agua AR). El agua inicial se corresponde con el agua del balneario de Archena, mientras que el punto Control-125 es el obtenido a los 125 días empleando agua desionizada bajo las mismas condiciones de experimentación.

Tabla 5. 22. Análisis químico de los extractos de las muestras de arcilla común CAR-2 con agua de Archena (en $\mu\text{g/L}$).

	Al	V	Cr	Mn	Zn	Mo	Ba	U	As
Inicial	16,30	<LD	<LD	12,10	10,90	<LD	70,60	<LD	5,10
6 días	116,30	1,80	<LD	11,00	22,30	<LD	121,00	26,10	11,70
30 días	264,30	2,60	0,90	5,10	15,40	<LD	71,40	28,60	12,60
60 días	48,30	2,00	0,80	6,60	20,90	<LD	55,20	27,30	10,60
125 días	35,30	2,10	<LD	<LD	13,60	11,00	49,00	28,90	12,10
Control-125	347,30	4,60	1,80	2,80	6,00	13,50	144,00	2,20	26,60

Los elementos traza Co, Ni, Fe, Sb y Pb se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica, que se relaciona directamente con la conductividad de los extractos. El Al presenta movilidades medias ($>10 \mu\text{g/L}$, $< 250 \mu\text{g/L}$) durante toda la experimentación; Zn, U y Ba también presentan movilidad media pero ésta disminuye a baja o incluso muy baja al avanzar el ensayo. La

movilidad de Mo, As, V y Cr es en general muy baja ($<3 \mu\text{g/L}$). La figura 5.23 muestra un esquema de la movilidad de los elementos traza en los extractos.

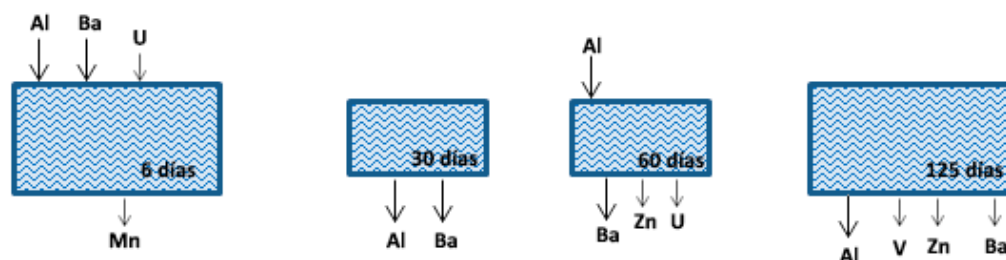


Figura 5. 23. Esquema de movilidad de los extractos en los ensayos de la arcilla CAR-2 con agua de Archena a 6, 30, 60 y 125 días.

De los elementos traza potencialmente tóxicos analizados, el Al presenta movilidad durante los primeros 30 días de experimentación (hasta $264,3 \mu\text{g/L}$) y posteriormente se produce un descenso progresivo hasta los 125 días. El Ba presenta movilidad en el extracto a los 6 días ($121 \mu\text{g/L}$) y posteriormente se produce un descenso progresivo durante la experimentación. Este resultado contrasta con el observado en la muestra de control a 125 días donde se duplica el contenido de Ba con respecto al agua de partida. En cuanto al U, se produce un aumento de concentración que permanece aproximadamente constante durante los 125 días en valores situados entre $26,1 \mu\text{g/L}$ y $28,9 \mu\text{g/L}$, mientras que la muestra de control en comparación presenta un incremento muy discreto ($2,2 \mu\text{g/L}$). El As presenta movilidad que se mantiene aproximadamente constante a partir de los 6 días de experimentación, a los 125 días la concentración obtenida es del orden de la mitad de la presente en el agua de control.

En cuanto a los elementos potencialmente tóxico/esenciales analizados, el V presenta poco aumento de concentración durante la experimentación lo que pone de manifiesto su baja movilidad. El Cr apenas se moviliza, teniendo en cuenta que la mayoría de los extractos presentan concentraciones inferiores al límite de detección y el resto no supera $1 \mu\text{g/L}$. El Mn se moviliza al sólido progresivamente a lo largo de la experimentación y el Mo se encuentra por debajo del límite de detección durante la experimentación, a excepción del punto a 125 días ($11 \mu\text{g/L}$). Por último, el Zn incrementa su concentración en los extractos respecto a la inicial ($10,9 \mu\text{g/L}$) y fluctúa entre $13,6$ y $22,3 \mu\text{g/L}$.

V.1.5.1.2. Análisis de aniones

La tabla 5.23 muestra el análisis de aniones por cromatografía iónica de los extractos del experimento con la arcilla común (CAR-2) ensayada con agua de Archena. También se recogen los resultados iniciales del agua desionizada empleada para el punto de control (Blanco), el análisis aniónico del agua de balneario de Archena (Inicial) y el punto de control a 125 días con agua desionizada (Control-125).

No se observan variaciones apreciables en los extractos de BrO_3^- , Br^- , F^- y NO_2^- . En el caso del Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} sí se han detectado variaciones reseñables. Concretamente para los Cl^- , se produce un descenso de concentración comparado con la concentración inicial ($1676,54 \text{ mg/L}$) debido posiblemente a la formación de sales cloruradas (posiblemente NaCl). Las variaciones entre puntos de ensayo (con ligeros aumentos entre puntos) indican posibles procesos de redisolución de las sales precipitadas. Los aniones NO_3^- presentes inicialmente ($11,3 \text{ mg/L}$) aumentan hasta alcanzar $26,6$

mg/L a los 60 días de ensayo. En cuanto al SO_4^{2-} , se producen variaciones respecto al contenido inicial (480,2 mg/L), observándose que el fenómeno es más acusado a los 125 días de ensayo.

Tabla 5. 23. Análisis aniónico de los extractos de arcilla común CAR-2 con agua de Archena y el punto de control a 125 días con agua desionizada (mg/L).

Extractos	BrO_3^-	Br^-	Cl^-	F^-	NO_3^-	NO_2^-	SO_4^{2-}
Blanco	n.d.	n.d.	<1,0	<0,5	<2,0	<0,5	<2,0
Inicial	n.d.	3,2	1676,5	2,2	11,3	n.d.	480,2
6 días	n.d.	3,1	1631,2	1,5	17,1	1,6	494,6
30 días	n.d.	3,2	1644,4	1,6	26,3	n.d.	470,8
60 días	n.d.	3,3	1657,6	1,5	26,6	n.d.	487,9
125 días	n.d.	3,0	1638,8	0,9	14,5	n.d.	505,2
Control-125	n.d.	<1,0	10,2	1,6	3,4	<0,5	18,8

n.d. no detectado

V.1.5.1.3. Conductividad y pH

La tabla 5.24 recoge los resultados de pH y conductividad para los ensayos de la arcilla común CAR-2 con las aguas del balneario de Archena (aguas AR). El punto de control (Control-125) es una mezcla de arcilla común CAR-2 y agua desionizada durante 125 días en las mismas condiciones de ensayo que el resto de experimentos.

Tabla 5. 24. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena y puntos de control.

	pH (ex)	Conductividad
Aguas AR	6,5	6,36 mS/cm
6 días	7,25	6,29 mS/cm
30 días	7,53	6,00 mS/cm
60 días	7,85	6,26 mS/cm
125 días	7,88	6,30 mS/cm
Control-125	8,32	309,00 $\mu\text{S/cm}$

En los ensayos con agua de Archena, se observa que el pH de los extractos de todos los puntos son superiores al inicial del agua de manantial (pH 6,5), incluido el punto a 125 días de control con agua desionizada (pH 8,32). Se produce un aumento de pH progresivo conforme el experimento avanza en el número de días hasta alcanzar un pH de 7,88 en el punto a 125 días de experimentación. En cuanto a la conductividad, en todos los puntos de experimentación (exceptuando el punto de control de agua desionizada, con una conductividad de 309 $\mu\text{S/cm}$) presentan una conductividad menor pero muy próxima a la de las aguas del manantial (6,36 mS/cm).

V.1.5.2. Caracterización del Sólido

V.1.5.2.1. Mineralogía

La tabla 5.25 recoge los resultados de la mineralogía total y de la arcilla de las muestras de arcilla común CAR-2 con agua de Archena. La figura 5.24 muestra un difractograma representativo del ensayo.

Tabla 5. 25. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la arcilla común CAR-2 inicial y de los distintos puntos de ensayo con agua de Archena (%).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do	Te	He	d(060)
Inicial	73	11	1	1	5	6		3	1,490
6 días	72	12	3		5	5	Id	3	1,502
30 días	72	11	3		5	6	Id	3	1,502
60 días	72	12	3		4	6	Id	3	1,501
125 días	73	11	3		5	5	Id	3	1,501

Días	Sm	Ill	K	FWHM Ill	Sche - Ill
Inicial		99	1	0,477	19
6		100	Id	0,597	15
30		100	Id	0,595	15
60	Id	99	1	0,458	19
125		98	2	0,371	24

Leyenda: F = Filosilicatos; Q = Cuarzo; Kf = Feldespato potásico; Pl = Plagioclasa; Ca = Calcita; Do = Dolomita; Te = Thernardita; He= Hematites; Sm = Esmeclita; Ill= Illita; K = Caolinita.

Las variaciones encontradas en la mineralogía para los filosilicatos, cuarzo, feldespatos, calcita y dolomita se encuentran dentro del porcentaje de error asociado a la semicuantificación, afectada también por la presencia de indicios de thernardita.

La fracción arcilla de los ensayos (figura 5.25) está fundamentalmente constituida por illita (98%-100%) acompañada de caolinita (Id \approx 2%) e indicios de esmeclita a los 60 días. Se produce poca variación en el porcentaje de la illita, siendo más acusada la variación a los 125 días (98%). En cuanto a los valores de tamaño de cristalito de la illita (figura 5.26), se produce un descenso del tamaño de cristalito en los puntos de ensayo a 6 y 30 días (15 nm) que aumenta durante el resto de los puntos de ensayo hasta los 24 nm.

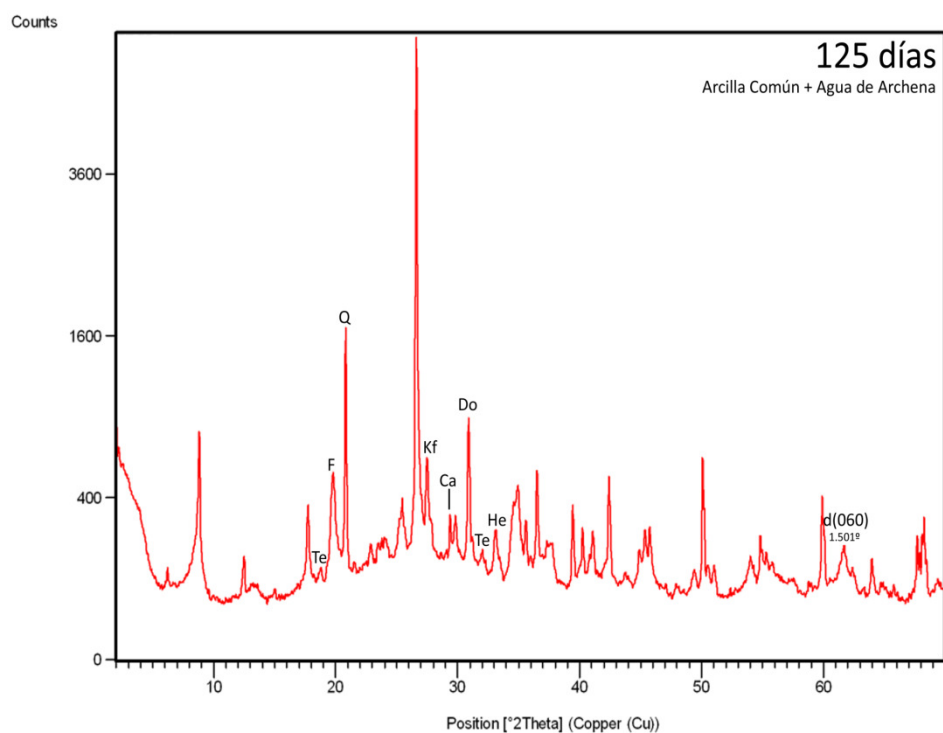


Figura 5. 24. Difractograma de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena a 125 días.

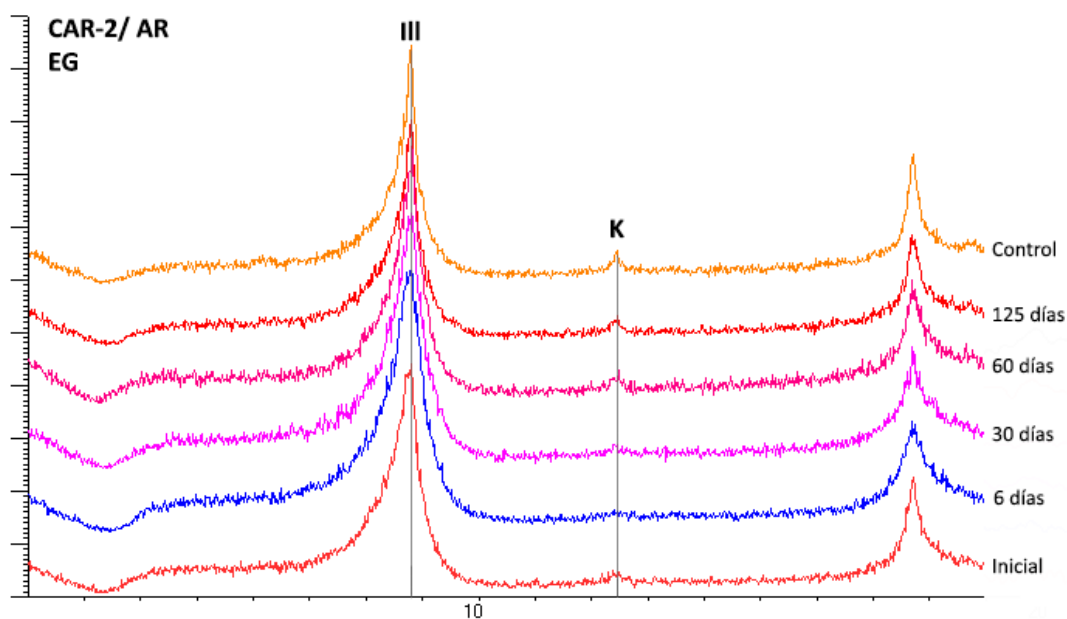


Figura 5. 25. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras CAR-2 inicial, ensayadas con agua de Archena y punto de control

Los valores de FWHM encontrados para la illita durante la experimentación indican que durante los primeros 30 días de experimentación se produce una disminución de la agudeza de pico, lo que se traduce en una menor cristalinidad de la illita, comparada con la inicial (FWHM de $0,477^{\circ}2\theta$). En el punto de ensayo a 60 días se produce un descenso del valor de FWHM ($0,458^{\circ}2\theta$) indicando mayor cristalinidad que en la illita de la muestra inicial. Este fenómeno continúa en el punto a 125 días, donde se ha encontrado un FWHM de $0,371^{\circ}2\theta$.

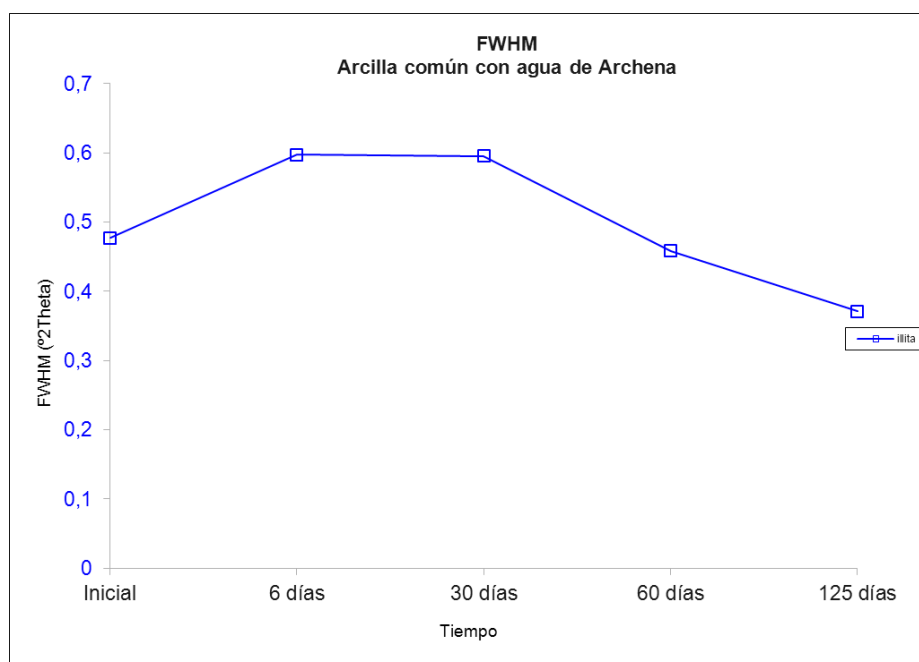


Figura 5. 26. Valores de FWHM de illita en experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena.

V.1.5.2.1.1. Análisis termogravimétrico

La tabla 5.26 recoge el porcentaje de pérdida de peso en distintos rangos de temperatura para la muestra inicial CAR-2 y ensayadas con agua Archena a 6 y 60 días, mediante análisis termogravimétrico

Tabla 5. 26. Porcentajes de pérdida de peso en el análisis termogravimétrico de CAR-2 inicial, 6 días y 60 días en aguas de Archena (en % en peso).

	20-105°C	105-200°C	200-770°C	770-1000°C	TOTAL
Inicial	1,71	0,21	6,5	0,29	8,71
6 días	1,44	0,28	6,16	0,24	8,12
60 días	0,86	0,21	6,28	0,39	7,737

La pérdida total entre 20 y 1000°C en las muestras ensayadas es ligeramente inferior a la muestra de partida (8,71%). En el rango entre 20-200°C se produce la pérdida del agua ceolítica (Brown y Gallagher, 2003) que en las muestras ensayadas oscila entre 1,07 y 1,72%, inferiores al de la muestra de partida (1,91%). En el rango de temperaturas entre 200-700°C es donde se observa la mayor pérdida de agua y volátiles alrededor del 6% muy similar al de la muestra inicial. Las principales fases afectadas durante el tratamiento térmico son la illita y los carbonatos presentes.

V.1.5.2.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante espectroscopía de infrarrojos de las muestras ensayadas a 6 y 60 días no muestra grandes diferencias con respecto a la inicial (figura 5.27). Las bandas de absorción anchas a 3631 cm^{-1} y 1026 cm^{-1} , indican la presencia de minerales micáceos y la banda alrededor de 800 cm^{-1} la existencia de cuarzo.

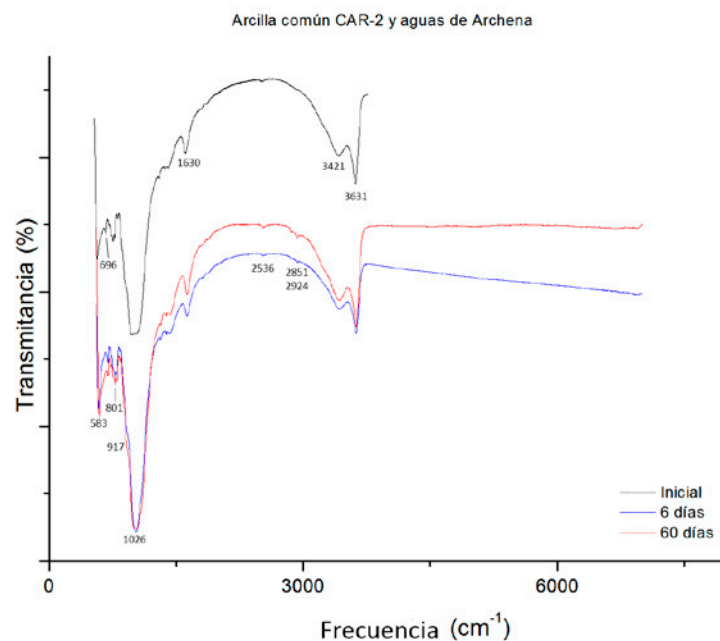


Figura 5. 27. FT-IR de la arcilla común CAR-2 inicial con agua de Archena.

V.1.5.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.27 recoge los resultados del análisis de elementos mayores para las muestras de arcilla común ensayada con el agua de Archena, así como la muestra de control con agua desionizada y el análisis de elementos mayores inicial de la arcilla común CAR-2. La figura 5.28 recoge gráficamente los resultados de la tabla 5.27.

Tabla 5. 27. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Archena (% w/w).

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	55,44	16,66	6,87	2,91	0,85	0,11	5,37	3,02	0,19	0,40	8,18
6 días	55,86	16,58	6,74	3,00	0,85	0,11	5,32	2,99	0,18	0,33	8,04
30 días	55,28	16,94	6,95	2,88	0,85	0,11	5,41	3,00	0,18	0,31	8,09
60 días	55,15	16,94	6,91	2,78	0,84	0,11	5,42	2,93	0,19	0,31	8,42
125 días	54,99	16,46	6,77	3,27	0,84	0,12	5,33	3,02	0,19	0,36	8,65
Control-125	55,20	16,80	7,01	2,81	0,84	0,11	5,30	2,99	0,19	0,27	8,48

Como puede observarse en la tabla 5.27, no se producen variaciones apreciables en los elementos mayores analizados; tan solo son reseñables la leve variación de Na₂O y de ppc.

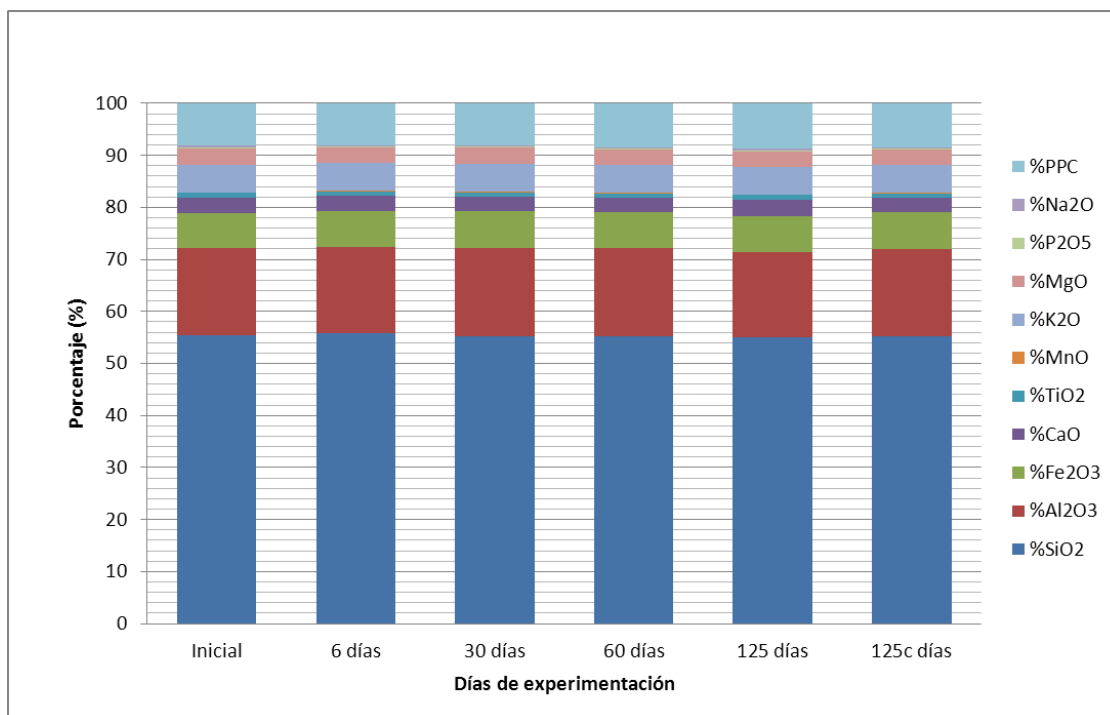


Figura 5. 28. Análisis de elementos mayores en los ensayos de CAR-2 con agua de Archena (en % w/w).

Si se observa la gráfica, se deduce que apenas hay variación de elementos mayoritarios a lo largo de la experimentación. Destaca la pequeña variación de la pérdida por calcinación en los puntos de experimentación a 60 y 125 días respecto a los anteriores, pero no supone un cambio apreciable (<0,4%).

V.1.5.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.28 muestra el contenido de elementos traza en las muestras de arcilla común ensayadas con agua de Archena. La figura 5.29 recoge los resultados descritos en la tabla 5.28.

Tabla 5. 28. Análisis de elementos traza de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Archena (µg/g).

Días	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	116,00	117,00	14,00	49,00	40,00	53,00	20,00	1,00	<LD	542,00	12,00	2,50
6 días	116,00	122,70	14,00	51,20	41,20	53,10	18,30	1,10	<LD	542,60	11,10	<LD
30 días	115,60	125,90	15,90	51,10	41,30	54,10	17,40	1,80	<LD	550,90	11,90	<LD
60 días	116,80	124,70	18,20	57,50	35,80	53,40	19,40	1,60	<LD	525,40	11,70	<LD
125 días	115,30	121,30	15,10	47,90	38,10	53,50	23,10	1,70	<LD	540,30	12,60	2,30
Control-125	115,10	124,80	15,80	52,40	37,50	53,10	19,50	1,80	<LD	560,10	12,50	2,80

De los elementos potencialmente tóxicos analizados, el Sb presenta concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica. No se producen variaciones destacables en los elementos tóxicos, a excepción del ligero descenso de concentración de Ba. De los elementos potencialmente tóxico/esenciales, tampoco hay variaciones destacables

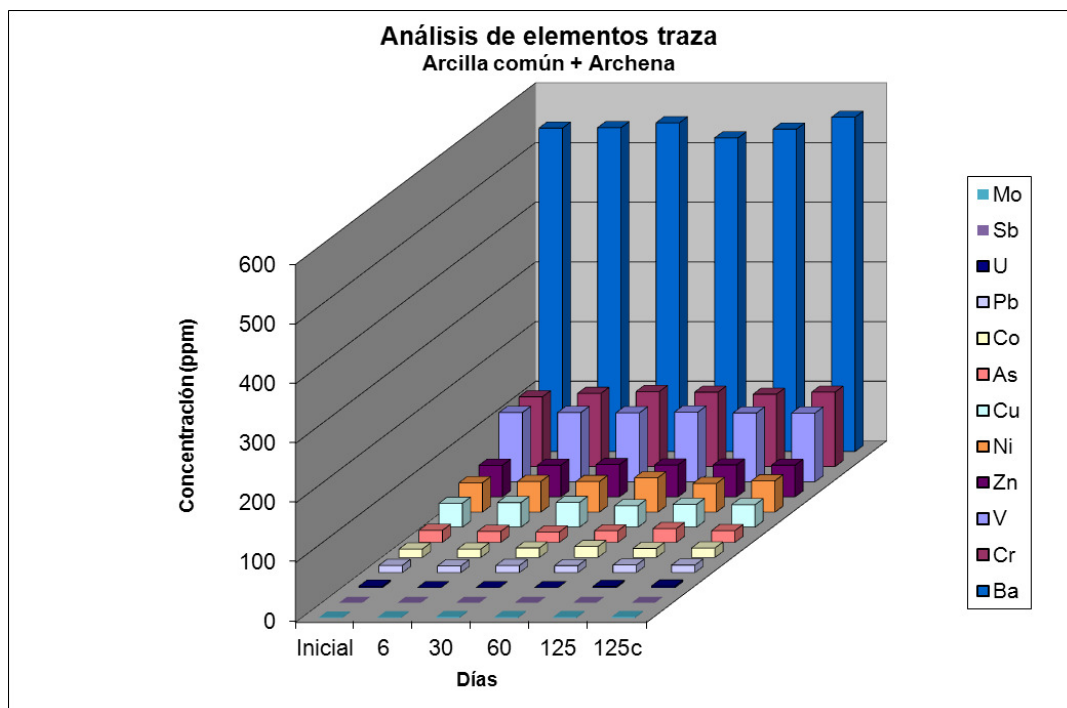


Figura 5. 29. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena.

V.1.6. CAR-2 / Carabaña

V.1.6.1. Caracterización del Extracto

V.1.6.1.1. Composición química

La tabla 5.29 muestra los resultados del análisis químico por ICP-MS de los extractos de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña (agua CA). El agua inicial se corresponde con el agua del balneario de Carabaña, mientras que el punto Control-125 es el obtenido a los 125 días empleando agua desionizada bajo las mismas condiciones de experimentación.

Tabla 5. 29. Análisis químico de los extractos de las muestras de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña (en $\mu\text{g/L}$).

	Al	V	Mn	Zn	Ba	U	As
Inicial	<LD	<LD	<LD	94,80	< LD	< LD	< LD
6 días	183,30	<LD	277,00	143,80	70,00	37,60	49,80
30 días	159,30	<LD	282,00	127,80	45,00	44,60	67,80
60 días	214,30	<LD	235,00	107,80	37,00	45,60	68,00
125 días	<LD	6,50	232,00	132,80	63,80	59,10	94,00
Control-125	347,30	4,60	2.80	5,90	19,00	< LD	26,60

Los elementos traza Co, Ni, Fe, Cr, Cu, Mo, Sb y Pb se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica. La movilidad de Al, Ba, Zn y As es media ($>10 \mu\text{g/L}$, $<250 \mu\text{g/L}$) durante toda la experimentación. Mn y U presentan variaciones en la movilidad, inicialmente siendo media, pero variando entre baja ($> 3 \mu\text{g/L}$, $< 10 \mu\text{g/L}$) y muy baja ($< 3 \mu\text{g/L}$) a lo largo de la experimentación. Por

último, el vanadio presenta movilidad muy baja. La figura 5.30 recoge un esquema de la movilidad de elementos traza en los extractos.

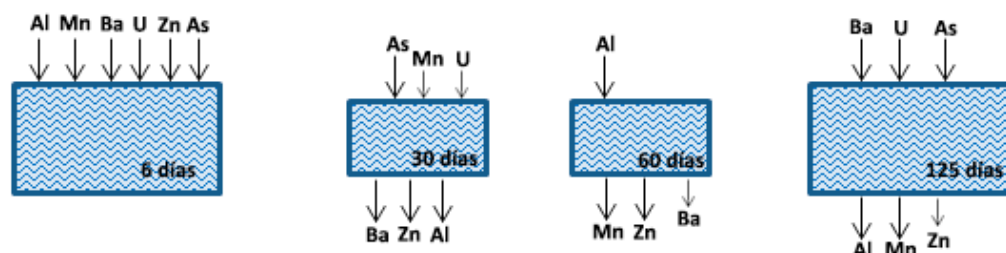


Figura 5. 30. Esquema de movilidad de los extractos en los ensayos de la arcilla CAR-2 con agua de Carabaña a 6, 30, 60 y 125 días.

De los elementos traza potencialmente tóxicos analizados, el Al se moviliza durante los primeros 60 días alcanzando 214,3 $\mu\text{g/L}$, sin embargo a los 125 días su concentración se encuentra por debajo del límite de detección. El Ba se moviliza al sólido los primeros 60 días y después se libera al extracto. El U al igual que el As aumenta de concentración en los extractos de manera progresiva conforme avanza la experimentación.

En los elementos traza potencialmente tóxico/esenciales, el Mn y el Zn son los que presentan mayor movilidad. El Mn aumenta su concentración especialmente durante los primeros 30 días de experimentación. Por su parte, el Zn aumenta su concentración en el extracto a los 6 días y disminuye ligeramente en el resto de experimentación. Con respecto al V, se encuentra por debajo del límite de detección durante los primeros 60 días y apenas se produce movilidad a los 125 días.

V.1.6.1.2. Análisis de aniones

La tabla 5.30 muestra el análisis de aniones por cromatografía iónica de los extractos del experimento con la arcilla común (CAR-2) ensayada con agua de Carabaña. También se recogen los resultados iniciales del agua desionizada empleada para el punto de control (Blanco), el análisis aniónico del agua del balneario de Carabaña (Inicial) y el punto de control a 125 días con agua desionizada (Control-125).

No se observan variaciones en las concentraciones de BrO_3^- , Br^- , F^- y NO_2^- . Se aprecian cambios en los contenidos de Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . Destaca el descenso de Cl^- y de SO_4^{2-} durante los primeros 6 días que estaría en relación con la formación de sales por precipitación.

Tabla 5. 30. Análisis aniónico de los extractos de la arcilla común CAR-2 con aguas de Carabaña y el punto de control a 125 días con agua desionizada (mg/L).

Extractos	BrO_3^-	Br^-	Cl^-	F^-	NO_3^-	NO_2^-	SO_4^{2-}
Blanco	n.d.	n.d.	<1,0	<0,5	<2,0	<0,5	<2,0
Inicial	n.d.	1,5	2151,99	1,06	23,81	0,97	71706,95
6 días	n.d.	19,78	2109,43	1,85	75,29	n.d.	66254,57
30 días	n.d.	19,62	2151,99	2,03	76,68	n.d.	72319,07
60 días	n.d.	19,61	2164,96	1,56	79,05	n.d.	68729,86
125 días	n.d.	19,84	2175,7	1,9	79,77	n.d.	80674,03
Control-125	n.d.	<1,0	10,19	1,6	3,37	<0,5	18,78

n.d. no detectado

V.1.6.1.3. Conductividad y pH

La tabla 5.31 recoge los resultados de pH y conductividad para los ensayos de la arcilla común CAR-2 con las aguas del balneario de Carabaña (aguas CA). El punto de control (Control-125) es una mezcla de arcilla común CAR-2 y agua desionizada durante 125 días en las mismas condiciones de ensayo que el resto de experimentos.

Tabla 5. 31. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la arcilla común CAR-2 con agua del balneario de Carabaña y puntos de control.

	pH (ex)	Conductividad
Aguas CA	8,32	69,00 mS/cm
6 días	7,48	67,50 mS/cm
30 días	7,79	70,10 mS/cm
60 días	8,17	75,10 mS/cm
125 días	8,11	71,70 mS/cm
Control-125	8,32	309,00 μ S/cm

En los ensayos con agua de Carabaña se observa un descenso del pH en todos los puntos de control con respecto al pH inicial encontrado en las aguas del manantial de Carabaña (pH 8.32). Atendiendo a los puntos de control, el pH varía entre 7,48 y 8,17, mientras que el pH del punto 4 de control con agua desionizada presenta el mismo valor que el del agua inicial. Respecto a la conductividad, se produce una ligera disminución en el punto a 6 días (67,5 mS/cm) con respecto a la conductividad inicial encontrada en el agua de manantial (69 mS/cm). No obstante, el resto de puntos de control tienen valores superiores al inicial. Además, el valor de conductividad más alto se produce en el punto a 60 días (75,1 mS/cm). El punto de control a 125 días con agua desionizada presenta una conductividad muy baja (309 μ S/cm) con respecto al resto de puntos, incluido el inicial y el punto final.

V.1.6.2. Caracterización del Sólido

V.1.6.2.1. Mineralogía

La tabla 5.32 recoge los resultados de la mineralogía total y de la arcilla de las muestras de arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña. La figura 5.31 muestra un difractograma representativo del ensayo.

Tabla 5. 32. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la arcilla común CAR-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Carabaña (% w/w).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do	Te	Y	He	d(060)
Inicial	73	11	1	1	5	6			3	1,49
6 días	71	12	1	Id	2	7	4	Id	3	1,502
30 días	70	12	1	1	1	6	6	Id	3	1,501
60 días	72	13	1	Id	Id	6	5	Id	3	1,502
125 días	72	12	1	Id	Id	7	5	Id	3	1,501

Tabla 5.32 (continuación). Mineralogía total y de la fracción arcilla de la arcilla común CAR-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Carabaña (% w/w).

Días	Sm	Ill	K	FWHM Ill	Sche - Ill
Inicial		99	1	0,477	19
6 días		100	Id	0,581	15
30 días		100	Id	0,653	14
60 días	Id	99	Id	0,483	18
125 días		99	Id	0,434	20

Leyenda: F = Filosilicatos; Q = Cuarzo; Kf = Feldespato potásico; Pl = Plagioclasa; Ca = Calcita; Do = Dolomita; Te = Thernardita; Y = Yeso; He= Hematites; Sm = Esmeclita; Ill= Illita; K = Caolinita.

Se producen algunas variaciones en la mineralogía, principalmente la precipitación de thernardita e indicios de yeso. Estas dos nuevas fases provocan variaciones en el resto de la mineralogía. Los valores encontrados de filosilicatos descienden como consecuencia de las nuevas fases. Fenómenos similares ocurren para el resto de los minerales asociados.

En cuanto a la fracción arcilla (figura 5.32), los porcentajes de illita se mantienen (99%) o constituyen la totalidad de la fracción arcilla, destacando la presencia en indicios de caolinita. En cuanto a los valores de tamaño de cristalito de la illita, se produce un descenso del tamaño de cristalito que alcanza los 14 nm en el punto de ensayo a 30 días. Posteriormente aumenta hasta alcanzar a los 125 días un valor de 20 nm, prácticamente similar al inicial (19 nm).

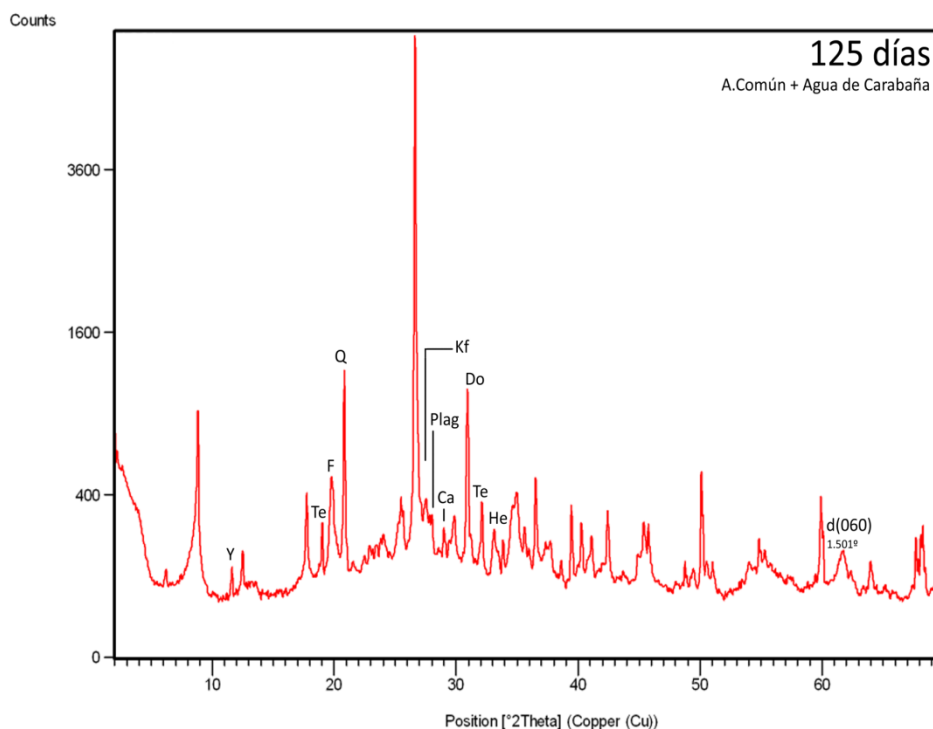


Figura 5. 31. Difractograma de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña a 125 días.

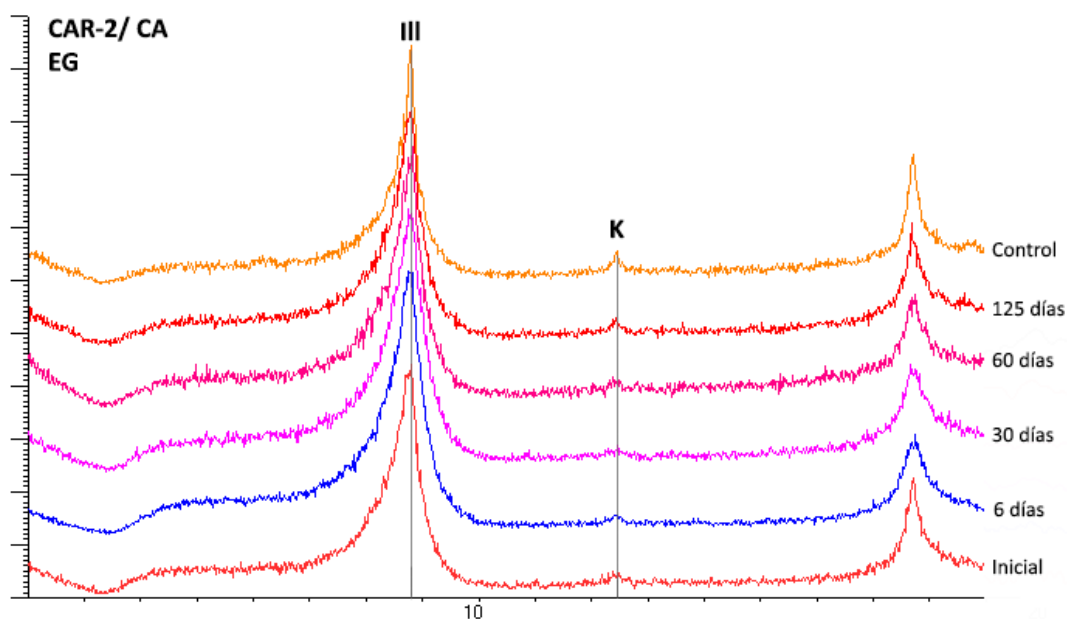


Figura 5. 32. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras CAR-2 inicial, ensayadas con agua de Carabaña y punto de control.

Los valores de FWHM se recogen en la figura 5.33. El punto a 60 días muestra un valor de FWHM que desciende respecto al de 30 días ($0,483^\circ 2\theta$) lo que se interpreta como una mayor agudeza de pico y por tanto mayor cristalinidad. Finalmente a los 125 días, el valor FWHM es de $0,434^\circ 2\theta$, inferior al inicial, indicando mayor cristalinidad que el de la muestra inicial.

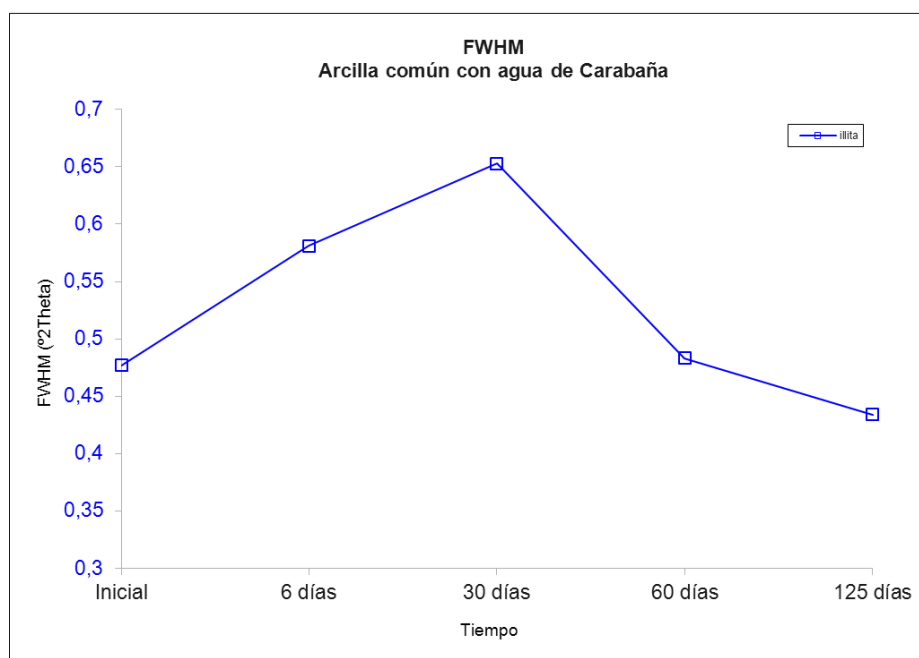


Figura 5. 33. Valores de FWHM de illita en experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña.

V.1.6.2.1.1. Análisis termogravimétrico

La tabla 5.33 recoge el porcentaje de pérdida de peso en distintos rangos de temperatura para la muestra inicial CAR-2 y ensayadas con agua de Carabaña a 6 y 60 días, mediante análisis termogravimétrico.

Tabla 5. 33. Porcentajes de pérdida de peso en el análisis termogravimétrico de CAR-2 inicial, 6 días y 60 días con agua de Carabaña (en % en peso).

	20-105°C	105-200°C	200-770°C	770-1000°C	TOTAL
Inicial	1,71	0,21	6,5	0,29	8,71
6 días	1,68	0,28	5,78	1	8,74
60 días	1,43	0,25	5,64	1,71	9,03

La pérdida total entre 20 y 1000°C en las muestras ensayadas es ligeramente superior a la muestra de partida (8,71%). En el rango entre 20-200°C se produce la pérdida del agua ceolítica que en las muestras ensayadas oscila entre 1,68 y 1,96%, valores intermedios al de la muestra de partida (1,92%). En el rango de temperaturas entre 200-700°C es donde se observa la mayor pérdida de agua y volátiles alrededor del 6% muy similar al de la muestra inicial. Las principales fases afectadas durante el tratamiento térmico son la illita y los carbonatos presentes y en las muestras de los ensayos también la thernardita y yeso.

V.1.6.2.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante espectroscopía de infrarrojos de las muestras ensayadas a 6 y 60 días no muestra grandes diferencias con respecto a la inicial, aunque hay algunas diferencias en la morfología de las bandas de absorción (figura 5.34). Las bandas de absorción anchas a 3629 cm^{-1} , 3437 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} , indican la presencia de minerales micáceos y la banda alrededor de 800 cm^{-1} la existencia de cuarzo. La presencia de un hombro alrededor de 1100 cm^{-1} en las muestras de ensayos sugiere la presencia de sílice amorfa.

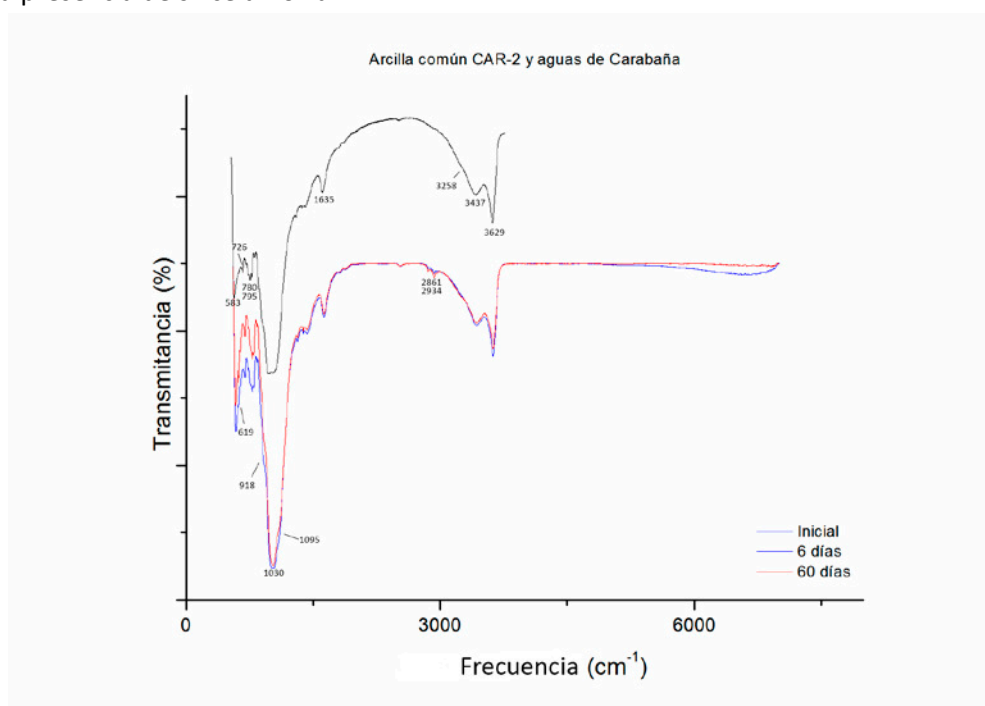


Figura 5. 34. FT-IR de la arcilla común CAR-2 inicial con agua de Carabaña.

V.1.6.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.34 recoge los resultados del análisis de elementos mayores para las muestras de arcilla común ensayada con el agua de Carabaña, así como la muestra de control con agua desionizada y el análisis de elementos mayores inicial de la arcilla común CAR-2. La figura 5.35 recoge los resultados de la tabla 5.34.

Tabla 5. 34. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Carabaña (% w/w).

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	PPC
Inicial	55,44	16,66	6,87	2,91	0,85	0,11	5,37	3,02	0,19	0,40	-	8,18
6 días	53,29	16,64	6,84	2,69	0,83	0,10	5,28	2,89	0,18	2,07	1,03	8,19
30 días	53,13	16,10	6,62	2,80	0,83	0,10	5,11	2,82	0,18	2,38	1,05	8,87
60 días	54,10	16,15	6,62	2,90	0,82	0,11	5,21	2,81	0,18	2,17	1,10	7,83
125 días	54,02	15,91	6,53	2,83	0,83	0,11	5,14	2,83	0,18	2,09	1,06	8,47
Control-125	55,20	16,80	7,01	2,81	0,84	0,11	5,30	2,99	0,18	0,27	-	8,48

En general las mayores variaciones se producen por la presencia de SO₃ y el incremento notable en Na₂O como consecuencia de la precipitación de sulfatos (principalmente thernardita).

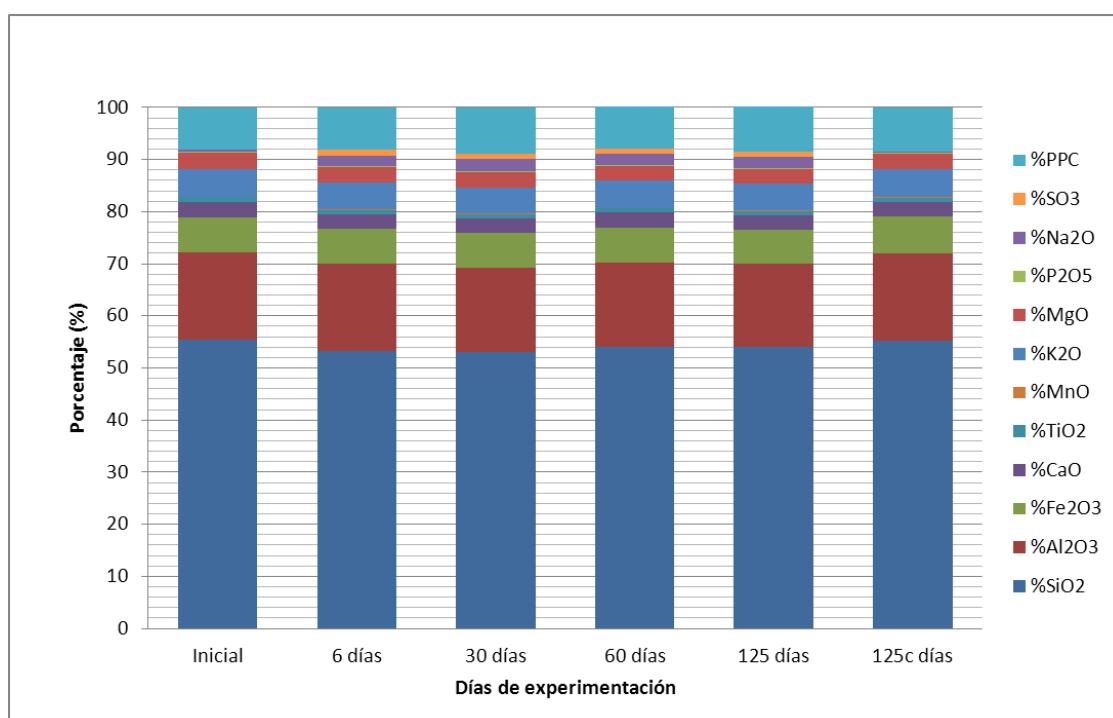


Figura 5. 35. Análisis de elementos mayores en ensayos de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña.

V.1.6.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.35 muestra el contenido de elementos traza en las muestras de arcilla común ensayadas con agua de Carabaña. La figura 5.36 recoge gráficamente los resultados descritos en la tabla 5.35.

Tabla 5. 35. Análisis de elementos traza de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua Carabaña (µg/g).

Días	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	116,00	117,00	14,00	49,00	40,00	53,00	20,00	1,00	<LD	542,00	12,00	2,50
6 días	113,00	124,30	14,90	56,70	40,50	52,50	17,70	1,80	<LD	521,00	11,50	<LD
30 días	107,80	113,20	13,60	52,60	34,20	49,60	17,20	1,80	<LD	501,80	11,10	<LD
60 días	112,30	117,30	13,10	50,30	41,10	51,90	19,20	1,40	<LD	513,70	11,60	<LD
125 días	112,60	116,80	14,80	52,60	35,30	50,90	17,80	1,30	<LD	509,90	10,40	1,30
Control-125	115,10	124,80	15,80	52,40	37,50	53,10	19,50	1,80	<LD	560,10	12,50	2,80

De los elementos potencialmente tóxicos analizados, el Sb presenta concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica. Se producen ligeras variaciones de los elementos potencialmente tóxicos en los ensayos, principalmente de Ba. En los elementos potencialmente tóxico/esenciales, salvo en el V, tampoco se observan variaciones importantes.

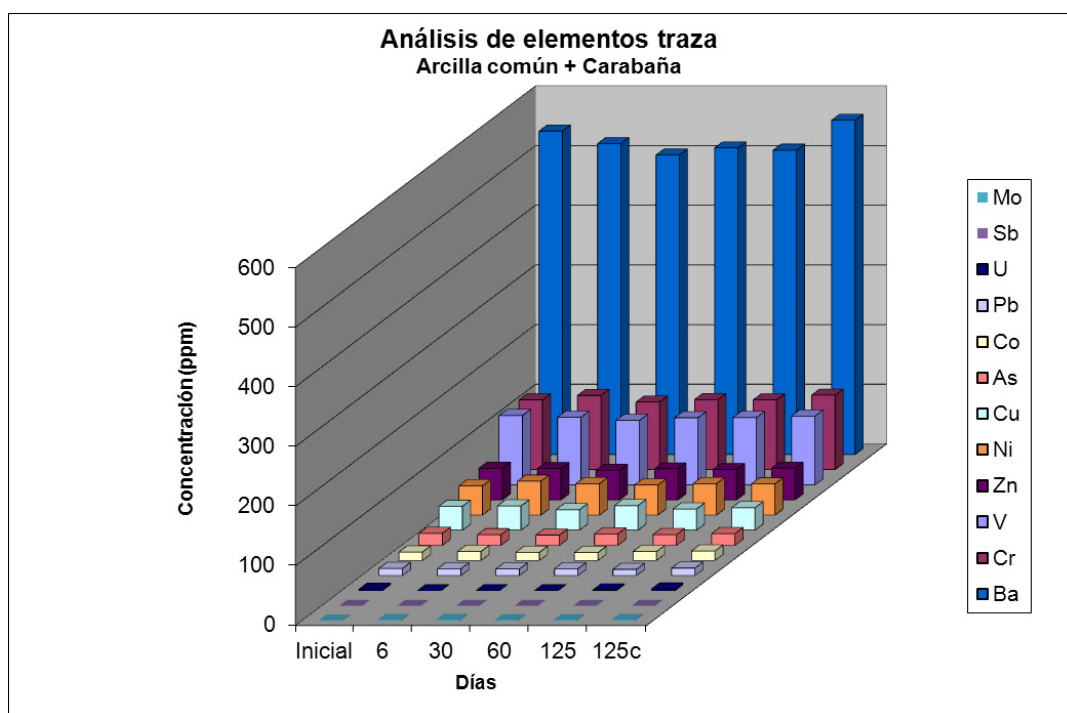


Figura 5. 36. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña.

V.1.7. CAR-2 / Fuentes del Trampal

V.1.7.1. Caracterización del Extracto

V.1.7.1.1. Composición química

La tabla 5.36 muestra los resultados del análisis químico por ICP-MS de los extractos de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal (agua CA). El agua inicial se corresponde con el agua del balneario de Fuentes del Trampal, mientras que el punto Control-125 es el obtenido a los 125 días empleando agua desionizada bajo las mismas condiciones de experimentación.

Tabla 5. 36. Análisis químico de los extractos de las muestras de arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal (µg/L).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ba	U	As
Inicial	65,10	<LD	0,50	624,00	5861,00	5,60	6,20	<LD	57,80	<LD	4,20	0,10	4,70
6 días	183,30	3,30	0,30	3,60	75,40	<LD	<LD	<LD	4,00	7,23	104,00	1,80	16,4
30 días	188,30	4,50	0,50	2,50	107,00	<LD	0,50	1,80	5,80	9,09	123,00	2,80	20,2
60 días	297,30	4,60	1,20	1,90	165,00	<LD	1,00	1,10	4,10	11,60	137,00	3,20	23,9
125 días	370,30	5,40	2,10	2,20	162,00	0,08	0,80	1,40	6,50	15,90	153,00	3,40	26,7
Control-125	347,30	4,60	1,80	2,80	164,00	<LD	<LD	2,00	6,00	13,50	144,00	2,20	26,6

Los elementos traza Sb y Pb se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica. La movilidad de Fe es muy alta (> 2000 µg/L) a los 6 días y posteriormente decrece a media y a muy baja movilización conforme avanza la experimentación. El Mn tiene también una movilidad alta (>250 µg/L, < 2000 µg/L) a los 6 días y posteriormente se reduce a muy baja (<3µg/L). El Ba y Al prácticamente presentan movilidad media durante toda la experimentación. Los elementos Co, Ni, As, Mo y Zn que a los 6 días presentan movilidad media, ven reducida su movilidad a muy baja, mientras que otros elementos traza como V, Cr y Cu presentan movilidad muy baja durante todo el ensayo. La figura 5.37 recoge un esquema de la movilidad los elementos traza medidos en los extractos.

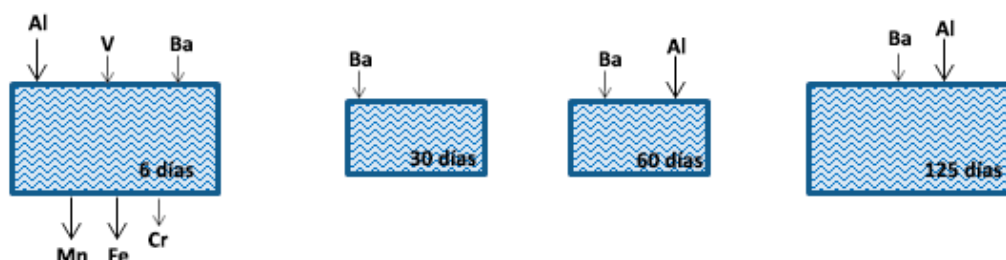


Figura 5. 37. Esquema de movilidad de los extractos en los ensayos de la arcilla CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a 6, 30, 60 y 125 días.

En los elementos traza potencialmente tóxicos analizados, se ha encontrado que Al, As, Ba y U aumentan progresivamente de concentración con el tiempo de experimentación. Los valores encontrados en la muestra de control son similares a los encontrados a los 125 días de ensayo.

En cuanto a los elementos traza potencialmente tóxico/esenciales, V, Cr y Mo siguen la misma tendencia que los elementos anteriormente descritos, incrementando su concentración en el extracto al aumentar el tiempo de experimentación. Contrariamente los elementos Mn, Fe, Zn, Ni y Co disminuyen su concentración en los extractos. El Mn experimenta un brusco descenso de concentración con respecto a la inicial del orden de 620 µg/L. El Fe, elemento que se encuentra en mayor concentración en las aguas de inicio (5861 µg/L), disminuye su concentración drásticamente en el extracto a los 6 días (75,4 µg/L) aunque posteriormente se produce un aumento de concentración progresivo que no supera los 165 µg/L (punto a 60 días). En el Zn, Ni y Co se produce un comportamiento similar pero con concentraciones mucho menores durante la experimentación.

V.1.7.1.2. Análisis de aniones

La tabla 5.37 muestra el análisis de aniones por cromatografía iónica de los extractos del experimento con la arcilla común (CAR-2) ensayada con agua de Fuentes del Trampal. También se recogen los resultados iniciales del agua desionizada empleada para el punto de control (Blanco), el análisis aniónico del agua de balneario Fuentes del Trampal (Inicial) y el punto de control a 125 días con agua desionizada (Control-125).

No se observan variaciones de concentración importantes en BrO_3^- , Br^- , F^- , NO_3^- y NO_2^- . En cuanto a los cloruros se produce un aumento respecto al contenido inicial (7,5 mg/L) que se mantiene aproximadamente constante durante la experimentación. El contenido en SO_4^{2-} , que inicialmente es bastante bajo (4,3 mg/L) aumenta de manera similar en todos los experimentos.

Tabla 5. 37. Análisis aniónico de los extractos de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal y el punto de control a 125 días con agua desionizada (mg/L).

Extractos	BrO_3^-	Br^-	Cl^-	F^-	NO_3^-	NO_2^-	SO_4^{2-}
Blanco	n.d.	n.d.	<1,0	<0,5	<2,0	<0,5	<2,0
Inicial	n.d.	<1,0	7,5	<0,5	n.d.	n.d.	4,3
6 días	n.d.	<1,0	17,2	1,3	<2,0	n.d.	17,7
30 días	n.d.	<1,0	17,1	1,5	2,9	<0,5	23,3
60 días	n.d.	<1,0	17,1	1,5	<2,0	<0,5	17,2
125 días	n.d.	<1,0	16,9	1,5	2,0	<0,5	17,7
Control-125	n.d.	<1,0	10,2	1,6	3,4	<0,5	18,8

Legenda: n.d. no detectado.

V.1.7.1.3. Conductividad y pH

La tabla 5.38 recoge los resultados de pH y conductividad para los ensayos de la arcilla común CAR-2 con el agua del balneario de Fuentes del Trampal (aguas TRA). El punto de control (Control-125) es una mezcla de arcilla común CAR-2 y agua desionizada durante 125 días en las mismas condiciones de ensayo que el resto de experimentos.

El pH que presenta el agua de Fuentes del Trampal es de 6,29, muy inferior al que se ha encontrado en los distintos puntos de la experimentación. De hecho, se produce un aumento de pH desde el extracto del punto inicial hasta el punto a 60 días donde el pH es de 8,5.

Posteriormente, el pH en el punto a 125 días disminuye hasta 7,4, que en comparación con el punto de control de agua desionizada (pH 8,32) indica disminución. En cuanto a la conductividad, el valor inicial de las aguas de manantial es muy alta en comparación con los puntos de control, ya que inicialmente se obtiene una conductividad de 2,36 mS/cm mientras que en los extractos el valor más alto encontrado ha sido en el punto a 125 días (286 $\mu\text{S}/\text{cm}$), algo inferior al punto de control con agua desionizada (309 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

Tabla 5. 38. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la arcilla común CAR-2 con agua del balneario de Fuentes del Trampal y puntos de control.

	pH (ex)	Conductividad
Aguas TRA	6,29	2,36 mS/cm
6 días	7,98	273,00 μ S/cm
30 días	8,39	287,00 μ S/cm
60 días	8,50	282,00 μ S/cm
125 días	7,40	286,00 μ S/cm
Control-125	8,32	309,00 μ S/cm

V.1.7.2. Caracterización del Sólido

V.1.7.2.1. Mineralogía

La tabla 5.39 recoge los resultados de la mineralogía total y de la arcilla de las muestras de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal. La figura 5.38 muestra un difractograma representativo del ensayo.

Tabla 5. 39. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la arcilla común CAR-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Fuentes del Trampal (%).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do	Te	He	d(060)
Inicial	73	11	1	1	5	6		3	1,490
6 días	72	11	3	Id	5	6	Id	3	1,501
30 días	72	11	3	Id	5	6	Id	3	1,502
60 días	72	11	3		5	6	Id	3	1,502
125 días	72	11	2	Id	5	7	Id	3	1,501

Días	Ill	K	FWHM Ill	Sche - Ill
Inicial	99	1	0,477	19
6 días	97	3	0,369	24
30 días	97	3	0,250	35
60 días	98	2	0,323	27
125 días	98	2	0,443	20

Leyenda: F = Filosilicatos; Q = Cuarzo; Kf = Feldespato potásico; Pl = Plagioclasa; Ca = Calcita; Do= Dolomita; Te = Thernardita; Y = Yeso; He= Hematites; Ill= Illita; K = Caolinita.

Se producen pequeñas variaciones de la mineralogía debido a la precipitación de thernardita en la mezcla (indicios), como consecuencia de la presencia en las aguas de aniones sulfato e iones de sodio. Los contenidos encontrados a lo largo de la experimentación son aproximadamente similares, teniendo en cuenta el error asociado a la semicuantificación.

La fracción arcilla de los sólidos ensayados (figura 5.39) se compone principalmente de illita (97%-98%) con porcentajes variables de caolinita (2%-3%). El tamaño de cristalito encontrado en la illita aumenta desde el valor inicial (19 nm) durante los primeros 30 días de experimentación hasta

alcanzar un valor de 35 nm. En los puntos subsiguientes analizados, se ha encontrado un descenso del tamaño de cristalito que finalmente llega a 20 nm, un valor muy similar al inicial.

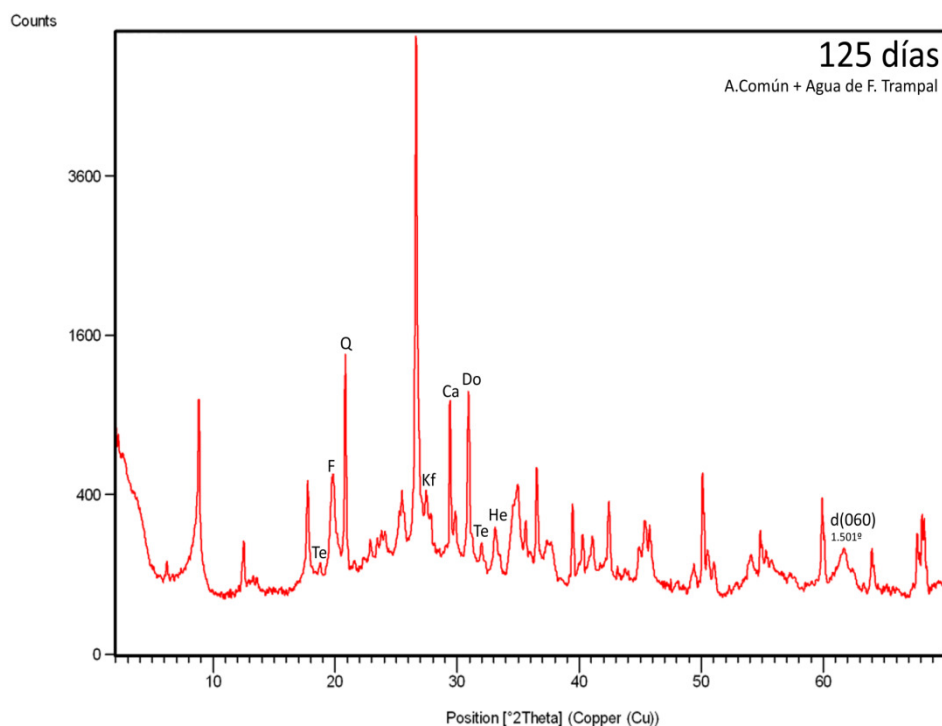


Figura 5. 38. Difractograma de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a 125 días.

Los valores FWHM encontrados en la illita (figura 5.40) indican un descenso a lo largo de la experimentación hasta los 30 días ($0,250 \pm 2\theta$) lo que indica una mayor cristalinidad de la illita, con respecto a la illita inicial ($0,477 \pm 2\theta$). A partir del punto de ensayo a 30 días, se produce un aumento de FWHM que finalmente llega a un valor de $0,443 \pm 2\theta$, lo que indica menor cristalinidad.

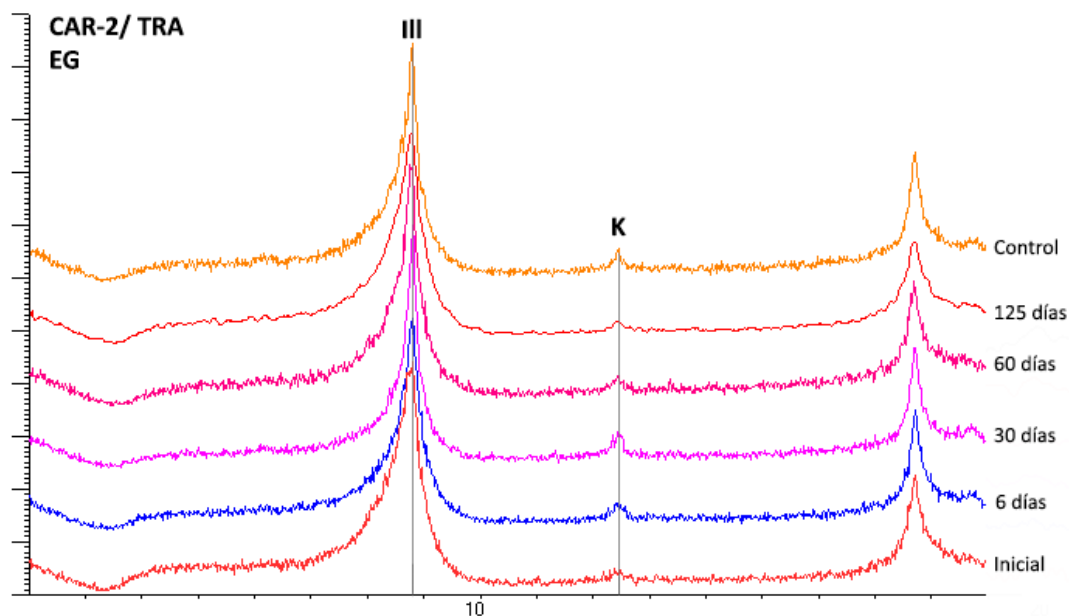


Figura 5. 39. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras CAR-2 inicial, ensayadas con agua de Fuentes del Trampal y punto de control.

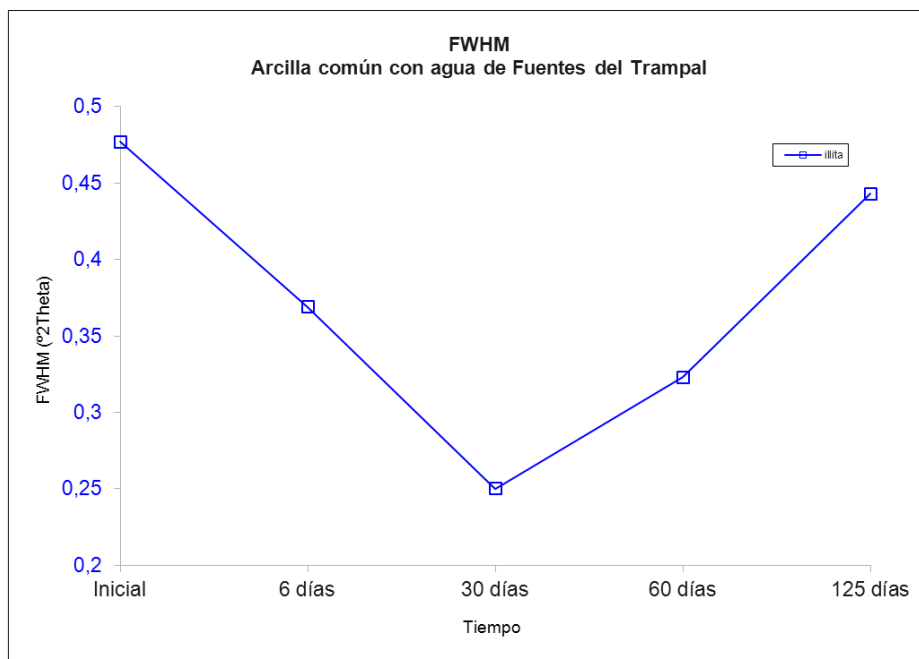


Figura 5. 40. Valores de FWHM de la illita en experimentos de las arcillas comunes CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.

V.1.7.2.1.1. Análisis termogravimétrico

La tabla 5.40 recoge el porcentaje de pérdida de peso en distintos rangos de temperatura para la muestra inicial CAR-2 y ensayadas con agua de Fuentes del Trampal a 6 y 60 días, mediante análisis termogravimétrico.

La pérdida total entre 20 y 1000°C en las muestras ensayadas muestra valores entre 8,34 y 8,84% próximas a la muestra de partida (8,71%). En el rango entre 20-200°C se produce la pérdida del agua ceolítica que en las muestras ensayadas oscila entre 1,78 y 2,12%, valores intermedios al de la muestra de partida (1,92%). En el rango de temperaturas entre 200-770°C es donde se observa la mayor pérdida de agua y volátiles alrededor del 6,5% muy similar al de la muestra inicial. Las principales fases afectadas durante el tratamiento térmico son la illita y los carbonatos presentes, y en las muestras de los ensayos también los indicios de thernardita.

Tabla 5. 40. Porcentajes de pérdida de peso en la arcilla común CAR-2 inicial, 6 días y 60 días con agua de Fuentes del Trampal (en % en peso).

	20-105°C	105-200°C	200-770°C	770-1000°C	TOTAL
Inicial	1,71	0,21	6,50	0,29	8,71
6 días	1,50	0,28	6,35	0,21	8,34
60 días	1,92	0,20	6,48	0,24	8,84

V.1.7.2.1.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante espectroscopía de infrarrojos de las muestras ensayadas a 6 y 60 días no muestra grandes diferencias con respecto a la inicial (figura 5.41). Las bandas de absorción anchas a 3631 cm⁻¹ y 1026 cm⁻¹, indican la presencia de minerales micáceos y la banda alrededor de 800 cm⁻¹ la existencia de cuarzo.

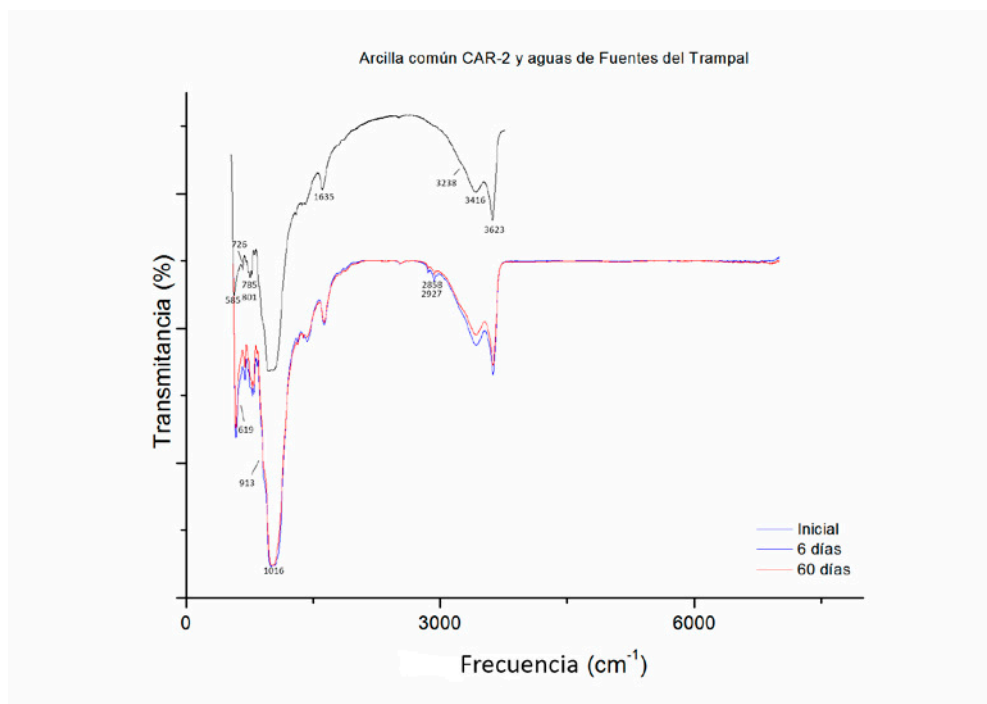


Figura 5. 41. FT-IR de la arcilla común CAR-2 inicial y con agua de Fuentes del Trampal.

V.1.7.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.41 recoge los resultados del análisis de elementos mayores para las muestras de la arcilla común ensayada con el agua de Fuentes del Trampal, así como la muestra de control con agua desionizada y el análisis de elementos mayores inicial de la arcilla común CAR-2. La figura 5.42 recoge gráficamente los resultados de la tabla 5.40.

Tabla 5. 41. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Fuentes del Trampal (% w/w).

MUESTRA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	55,44	16,66	6,87	2,92	0,85	0,11	5,37	3,02	0,19	0,40	8,17
6 días	55,69	16,52	6,77	2,93	0,84	0,11	5,34	2,97	0,18	0,23	8,42
30 días	55,49	16,65	6,79	2,94	0,84	0,11	5,38	2,97	0,18	0,22	8,43
60 días	55,14	16,53	7,11	2,88	0,86	0,11	5,32	3,01	0,19	0,28	8,57
125 días	55,34	16,83	6,96	2,85	0,85	0,11	5,25	2,99	0,19	0,44	8,19
Control-125	55,20	16,80	7,01	2,81	0,84	0,11	5,30	2,99	0,19	0,27	8,48

No se producen variaciones significativas en los elementos mayores analizados, ni entre puntos de ensayo, ni al comparar con el valor inicial. Los valores de Na₂O apenas disminuyen (<0,2%) respecto al contenido inicial y la pérdida por calcinación varía de manera similar.

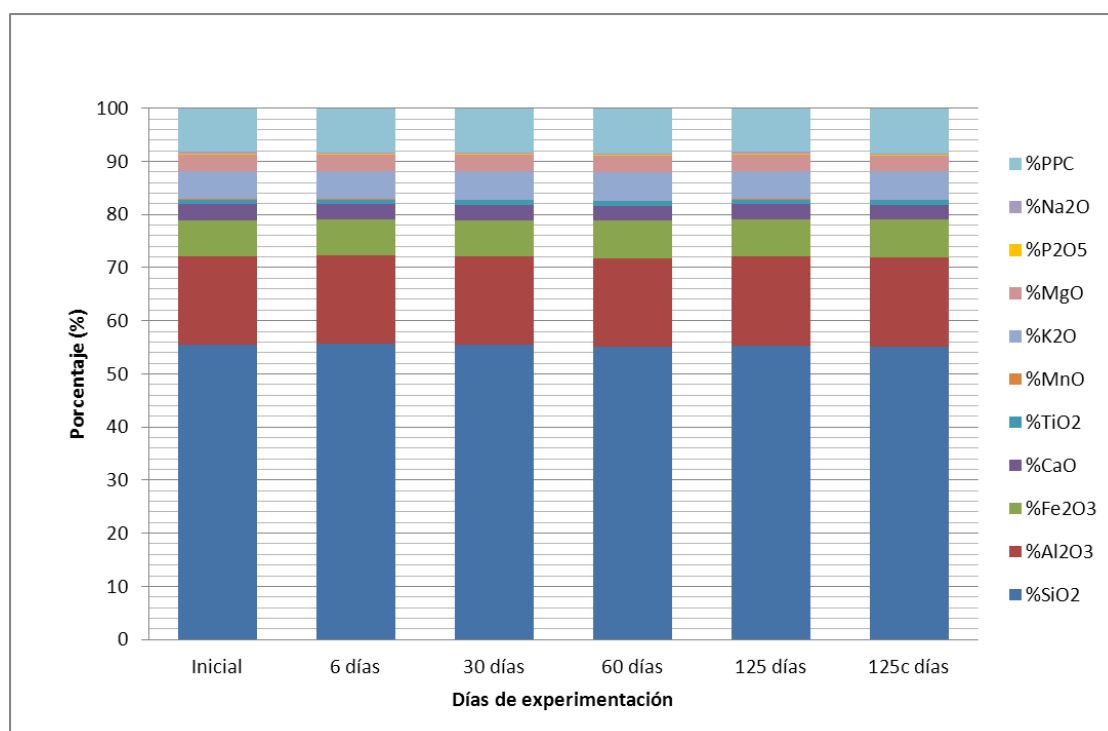


Figura 5. 42. Análisis de elementos mayores en ensayos de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal (% w/w).

V.1.7.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.42 muestra el contenido de elementos traza en las muestras de arcilla común ensayadas con agua de Fuentes del Trampal. La figura 5.43 recoge los resultados descritos en la tabla 5.42.

Tabla 5. 42. Análisis de elementos traza de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Fuentes del Trampal.

Días	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	116,00	117,00	14,00	49,00	40,00	53,00	20,00	1,00	<LD	542,00	12,00	2,50
6	115,90	122,70	19,90	55,30	44,40	52,10	17,50	1,80	<LD	536,50	13,40	<LD
30	118,50	114,60	16,80	49,40	43,60	54,90	19,90	1,40	<LD	545,30	12,20	<LD
60	116,00	123,10	16,90	54,40	43,40	53,70	18,60	1,50	<LD	555,20	11,40	2,00
125	115,00	122,00	15,00	54,00	42,00	53,00	18,00	1,00	<LD	541,00	11,00	1,40
125c	115,10	124,80	15,80	52,40	37,50	53,10	19,50	1,80	<LD	560,10	12,50	2,80

En los elementos potencialmente tóxicos analizados, el Sb presenta concentraciones inferiores a los límites de detección de la técnica, el resto de los elementos traza presentan variaciones poco significativas.

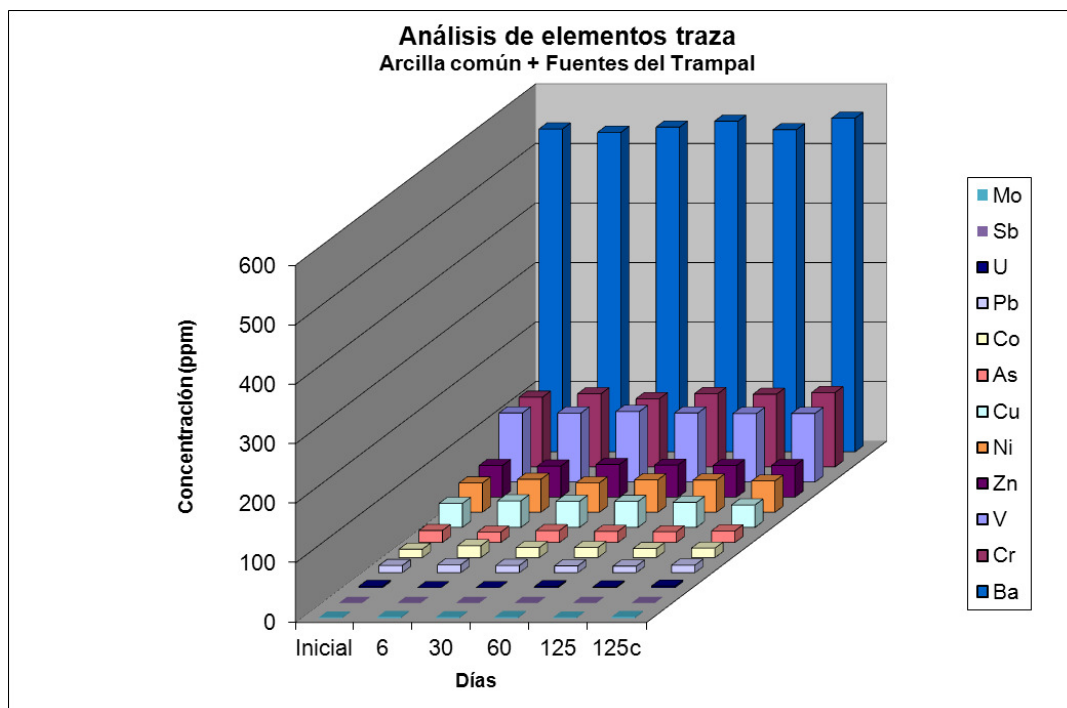


Figura 5. 43. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.

V.1.8. Variación de algunas propiedades físicas y fisicoquímicas

Como ya se ha comentado (ver *Introducción*), los peloides tienen unas propiedades físicas y físico-químicas deseables (baja abrasividad, plasticidad, adhesividad, alta capacidad de intercambio catiónico, etc.). Es por ello necesario controlar algunas de sus propiedades físicas y fisicoquímicas y así obtener información acerca de las características del material final.

V.1.8.1. Bentonita YUN-2/ Archena

V.1.8.1.1. Granulometría

La figura 5.44 recoge el resultado del análisis granulométrico por Sedigraph de los experimentos de bentonita YUN-2 con aguas de Archena. Se observan diferencias ya inicialmente, ya que por encima de 0,100 mm no hay diferencias entre el punto a 6 y 30 días pero sí en los puntos a 60 y 125 días. El punto de ensayo a 125 días presenta una curva que es menos pronunciada que las del resto de puntos de ensayo, de manera que el porcentaje inferior a 2 μm es del 78,20%, el mayor analizado. Destaca la caída del porcentaje en la zona de las arcillas (<2 μm) a los 30 días. La caída que se experimenta en esta fracción durante los 30 primeros días estaría relacionado con la variación en el porcentaje de esmectita (Sánchez et al., 2002) pero también parece consecuencia de la formación de agregados de partículas con tamaño del rango de los limos.

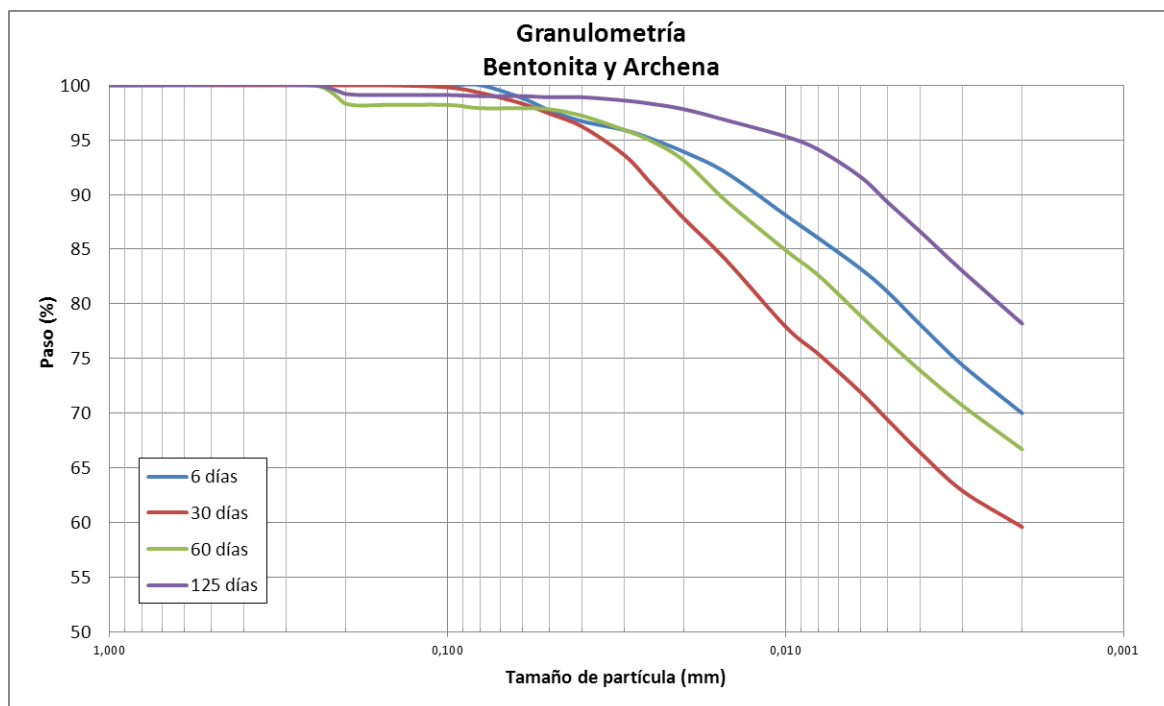


Figura 5. 44. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de YUN-2 con agua de Archena.

La tabla 5.43 muestra la distribución granulométrica a lo largo de la experimentación. Se observa que todos los puntos de ensayo presentan mayoritariamente arcillas en su composición. A los 6 días de experimentación el porcentaje de la fracción de limo es de 30% y el de arcilla es de un 70%. El valor más bajo del rango arcillas se encuentra en el punto de ensayo a 30 días (59,60%) mientras que se ha producido un ligero aumento del porcentaje en el rango de los limos. A partir de los 60 días, se observa la aparición de pequeños porcentajes del rango de las arenas en la muestra (1,80% a los 60 días y 0,90% a los 125 días), destacando el aumento del porcentaje en fracción granulométrica de arcillas en el punto final (78,20%). Al comparar con la distribución granulométrica inicial se observa que el tratamiento con agua de Archena ha influido en la dispersión de partículas de limo que provoca el aumento de la distribución en tamaños inferiores a 2 μm .

Tabla 5. 43. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de YUN-2 con agua de Archena.

(%)	Inicial	6 días	30 días	60 días	125 días
Grava (<2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena (>63 μm \leq2 mm)	0,00	0,00	0,00	1,80	0,90
Limo (>2 μm \leq63 μm)	50,60	30,00	40,40	31,50	20,90
Arcilla (\leq2 μm)	49,40	70,00	59,60	66,70	78,20
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

V.1.8.1.2. Superficie específica BET y capacidad de intercambio catiónico

La tabla 5.44 recoge los valores de superficie específica BET de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Archena, y la figura 5.45 su representación gráfica. Esta tabla también recoge los resultados de capacidad de intercambio catiónico para el punto inicial y el final a 125 días.

Tabla 5. 44. Análisis de superficie específica (en m^2/g) y capacidad de intercambio catiónico (en $\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$) de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Archena y la muestra de control.

	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	CIC ($\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$)
Inicial	145	57,4
6 días	137	-
30 días	137	-
60 días	140	-
125 días	140	55,5
125c días.	145	-

Se observa un descenso acusado de la superficie específica en los ensayos durante los primeros 30 días de experimentación ($137 \text{ m}^2/\text{g}$) aunque en el resto de la experimentación la superficie específica aumenta y se mantiene constante alrededor de $140 \text{ m}^2/\text{g}$.

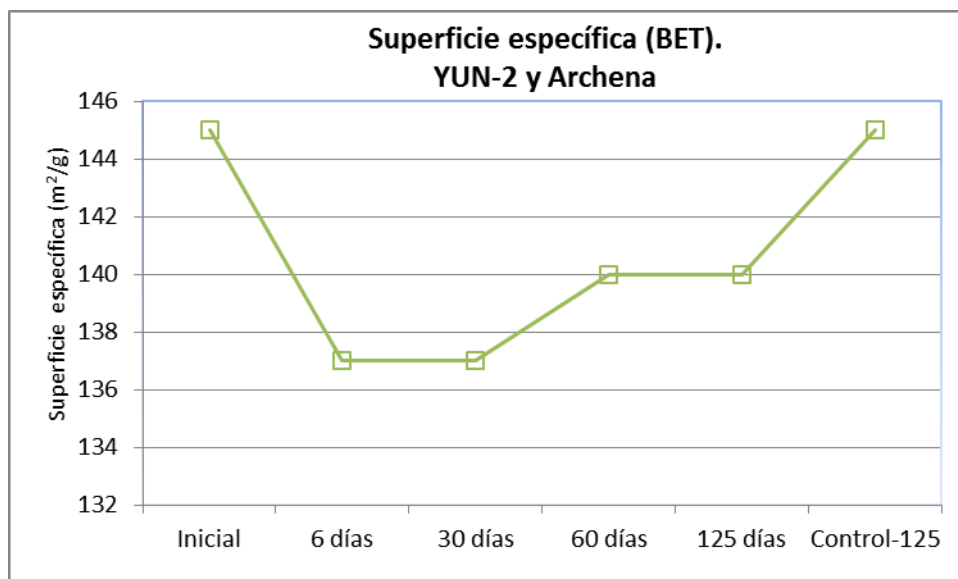


Figura 5. 45. Superficie específica BET en experimentos de YUN-2 con agua de Archena.

La capacidad de intercambio catiónico a los 125 días disminuye ligeramente de $57,4 \text{ cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$ a $55,5 \text{ cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$. La precipitación de las sales sulfatadas ocluyen los poros de los minerales de las arcillas, disminuyendo la superficie específica, este fenómeno afecta en menor medida a la capacidad de intercambio catiónico ya que durante su determinación se remobilizan las sales solubles presentes.

V.1.8.1.3. Plasticidad

La tabla 5.45 y la figura 5.46 muestran los límites líquidos, plásticos e índices de plasticidad de las muestras de bentonita YUN-2 durante la experimentación con agua de Archena. El punto de control (Control-125) se realiza en la muestra de bentonita con agua desionizada a los 125 días.

Tabla 5. 45.Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de YUN-2 con agua de Archena (en %).

	LL	LP	IP
Inicial	121	50	71
6 días	115	41	74
30 días	108	55	53
60 días	123	58	65
125 días	110	59	51
Control-125	137	55	82

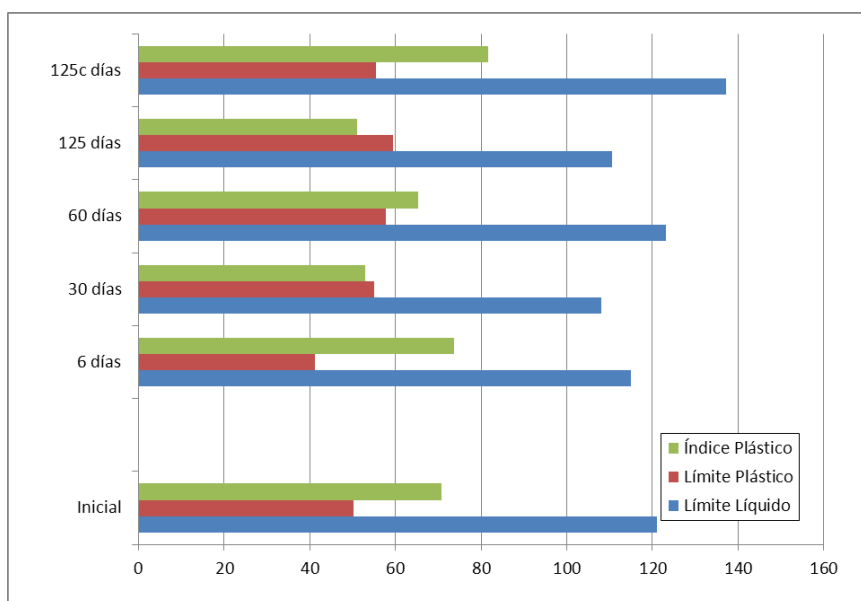


Figura 5. 46.Límite plástico, límite líquido e índice de plasticidad de las muestras de YUN-2 tratadas con agua de Archena.

La muestra inicial presenta un límite líquido de 121%, mientras que su límite plástico es de 50%. Se producen algunas variaciones en el límite líquido durante el ensayo, destacando a 60 días un límite líquido incluso superior al inicial, pero el resto se sitúan en valores inferiores (punto a 125 días, 110%). El límite plástico disminuye al comienzo del ensayo (6 días, 41%) pero aumenta conforme avanzan los días (125 días, 59%).

El índice de plasticidad resultante aparece representado en la carta de Casagrande en la figura 5.47. El punto inicial de la muestra se sitúa muy cerca de la zona de las arcillas inorgánicas de alta plasticidad. Durante la experimentación la arcilla sufre varios cambios, como se refleja en los distintos puntos, en la zona de limos de alta plasticidad e incluso en la zona de arcillas inorgánicas de alta plasticidad (6 días). A los 125 días, se obtiene el resultado con menor índice de plasticidad y menor límite líquido. La gráfica de actividad (Skempton, 1953) (figura 5.48) indica que el punto inicial presenta actividad alta y los demás actividad media.

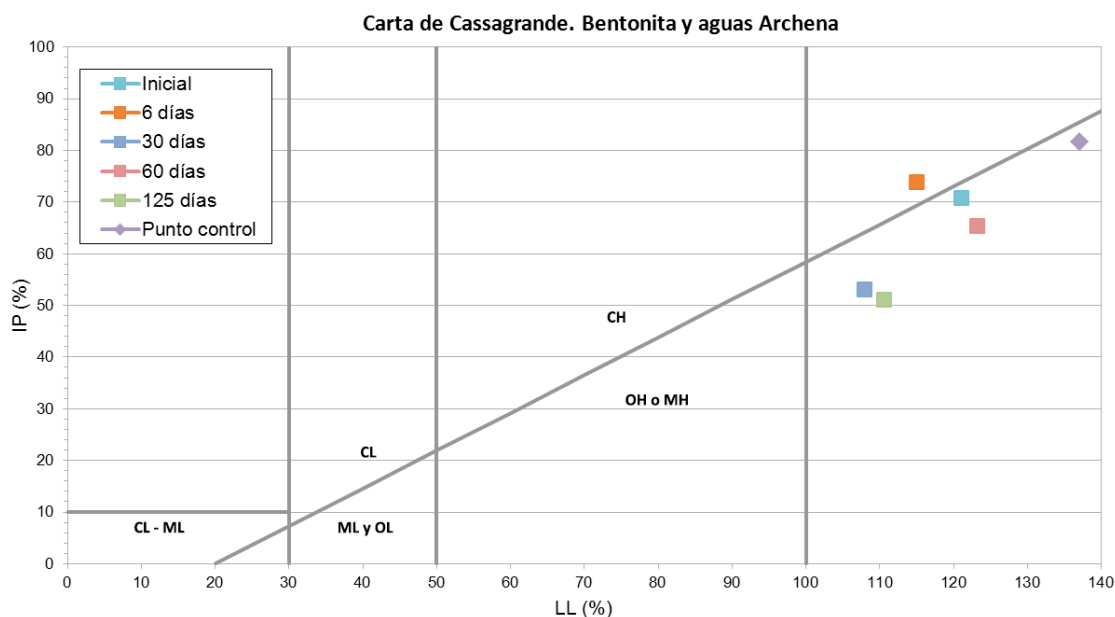


Figura 5. 47. Carta de Casagrande para YUN-2 con agua de Archena (CL = Arcillas inorgánicas de baja a media plasticidad; ML = Limos inorgánicos y arenas finas con escasa plasticidad; OL=Limos orgánicos y arcillas limosas orgánicas de baja plasticidad; OH= arcillas orgánicas de plasticidad media a alta y limos orgánicos; MH= Limos inorgánicos, suelos micáceos o diatomíticos limosos o de arenas finas; CH= Arcillas inorgánicas de alta plasticidad).

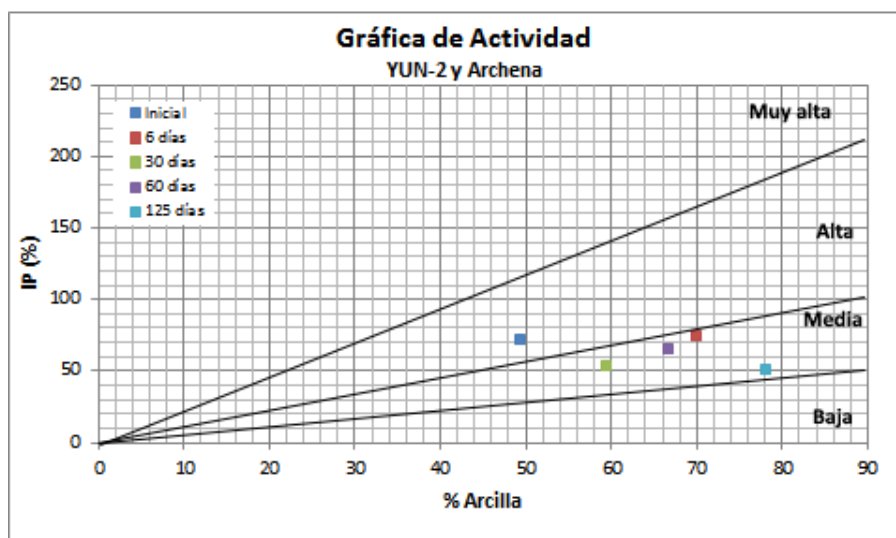


Figura 5. 48. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de YUN-2 con agua de Archena.

V.1.8.2. Bentonita YUN-2/ Carabaña

V.1.8.2.1. Granulometría

La figura 5.49 recoge el resultado del análisis granulométrico por Sedigraph de los experimentos de bentonita YUN-2 con agua de Carabaña. Hasta el tamaño de 0,050 mm no se observan diferencias entre puntos de ensayo. Se producen descensos del porcentaje de tamaño de partícula a los 30 y 60 días pero en el punto final a 125 días presenta un valor inferior a 0,002 mm muy superior al resto (89,70%). Este fenómeno se explica por la dispersión de partículas que forman

agregados de limo en partículas más finas. No obstante, todos los puntos ensayados presentan un porcentaje de paso en este rango de partícula superior al 75%.

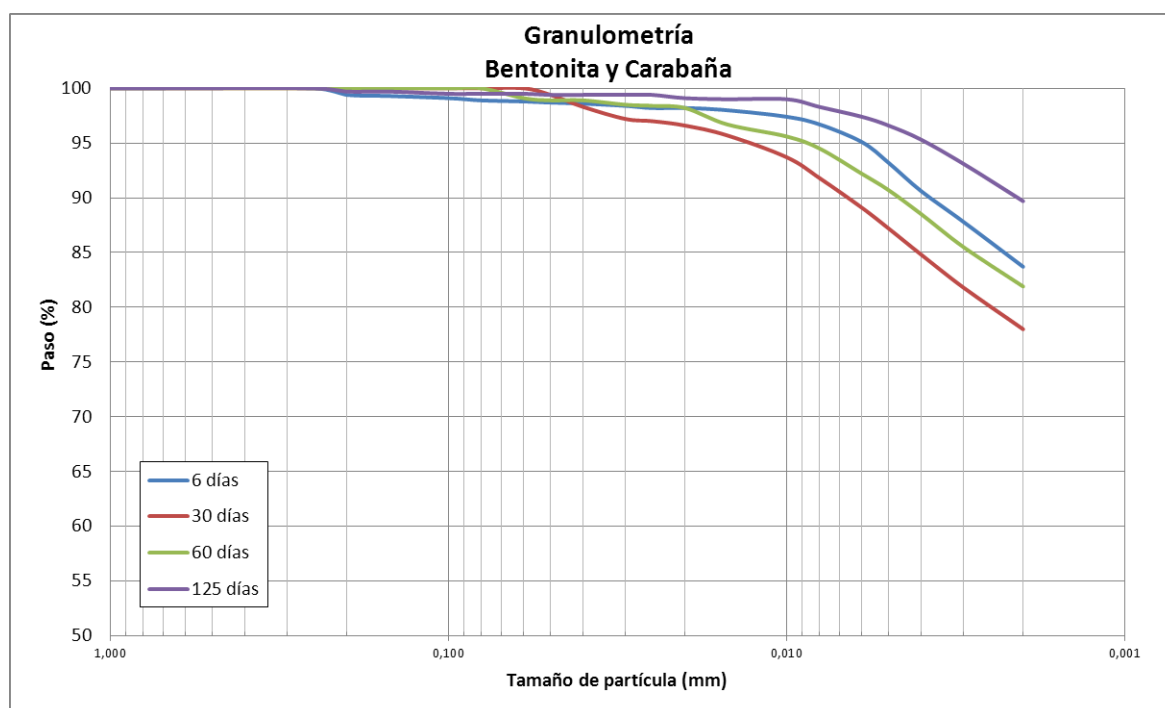


Figura 5. 49. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de YUN-2 con agua de Carabaña.

La tabla 5.46 muestra la distribución granulométrica a lo largo de la experimentación. A los 6 días de experimentación destaca la presencia un 0,70% en el rango de arenas, mientras que el porcentaje de limo es de 15,60% y mayoritariamente la muestra se compone granulométricamente de arcillas (83,70%). En el punto de ensayo a 30 días solamente se han encontrado porcentajes en la fracción limo (22%) y arcilla (78%). En el punto a 60 días, el porcentaje de limo disminuye (18,10%) y aumenta la fracción arcilla (81,90%). El punto final a 125 días muestra un aumento de la fracción granulométrica arcillosa (89,70%), descenso en limos (10%) y aparición de 0,30% de arena. Se produce un aumento de las arcillas en todos los puntos de ensayos que es máxima a los 125 días (89,70%) al comparar con la distribución inicial (49,40%).

Tabla 5. 46. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de YUN-2 con agua de Carabaña.

(%)	Inicial	6 días	30 días	60 días	125 días
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena (>63 μm \leq2 mm)	0,00	0,70	0,00	0,00	0,30
Limo (>2 μm \leq63 μm)	50,60	15,60	22,00	18,10	10,00
Arcilla (\leq2 μm)	49,40	83,70	78,00	81,90	89,70
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

V.1.8.2.2. Superficie específica BET y capacidad de intercambio catiónico

La tabla 5.47 recoge los valores de superficie específica BET de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Carabaña, y la figura 5.50 su representación gráfica. Esta tabla también recoge los resultados de capacidad de intercambio catiónico para el punto inicial y el final a 125 días.

Tabla 5. 47. Análisis de superficie específica (en m^2/g) y capacidad de intercambio catiónico (en $\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$) de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Carabaña y la muestra de control.

	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	CIC ($\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$)
Inicial	145	57,4
6 días	91	-
30 días	86	-
60 días	94	-
125 días	92	49,3
125c días.	145	-

El ensayo con agua de Carabaña indica que se produce un descenso mucho más acusado que en experimentos con otras aguas. Durante la experimentación la superficie específica oscila entre $86 \text{ m}^2/\text{g}$ (punto de ensayo a 30 días) y $94 \text{ m}^2/\text{g}$ (punto de ensayo a 60 días). Este fenómeno se debe a la precipitación de sulfatos durante la experimentación. Como resultado la superficie específica disminuye hasta casi un 40% con respecto a la inicial. La capacidad de intercambio catiónico también se ve afectada, disminuyendo un total de $8 \text{ cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$.

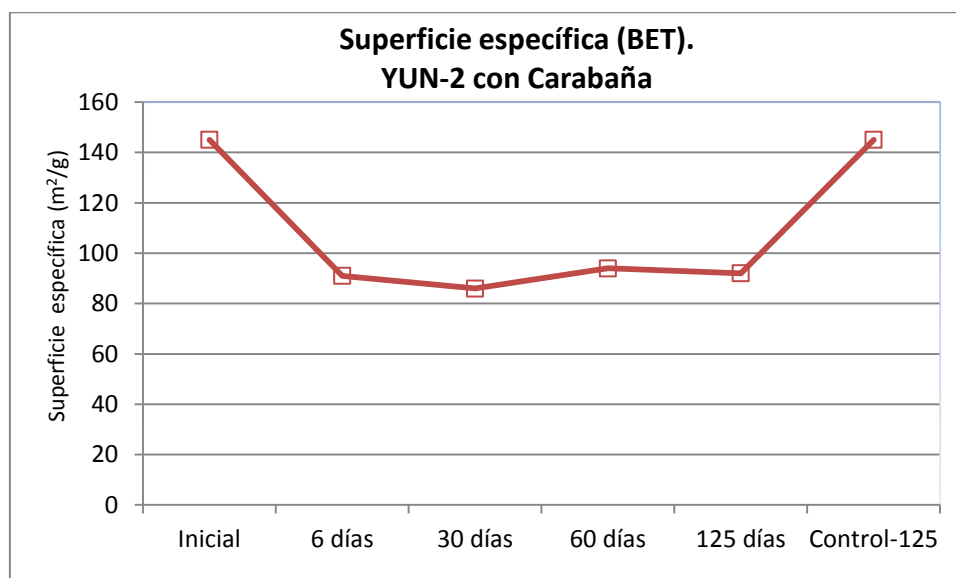


Figura 5. 50. Superficie específica BET en experimentos de YUN-2 con agua de Carabaña.

V.1.8.2.3. Plasticidad

La tabla 5.48 y la figura 5.51 muestran los límites líquidos, plásticos e índices de plasticidad de las muestras de bentonita YUN-2 durante la experimentación con aguas de Carabaña. El punto de control (Control-125) se realiza en la muestra de bentonita con agua desionizada a los 125 días.

Tabla 5. 48. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de YUN-2 con agua de Carabaña (en %).

	LL	LP	IP
Inicial	121	50	71
6 días	88	46	42
30 días	89	50	39
60 días	91	52	39
125 días	84	53	31
Control-125	137	55	82

Se observa un descenso pronunciado del límite líquido a lo largo de los ensayos, llegando a un valor del 84% a los 125 días de ensayo. Por el contrario, el límite plástico en líneas generales se mantiene o incluso aumenta, en el caso del punto a 60 y 125 días. Como consecuencia se producen descensos del índice de plasticidad durante los ensayos, decreciendo de manera aproximadamente lineal a lo largo del tiempo.

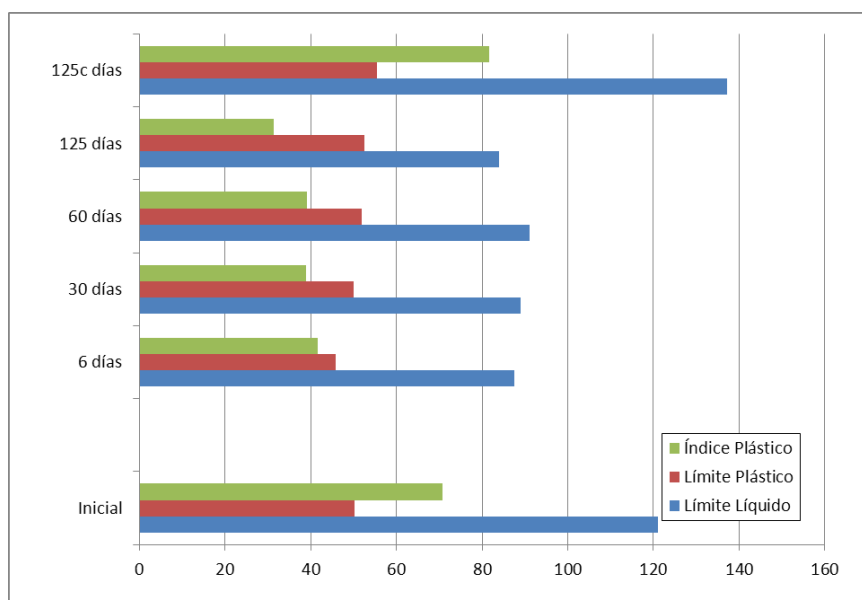


Figura 5. 51. Límite plástico, límite líquido e índice de plasticidad de las muestras de YUN-2 tratadas con agua de Carabaña.

El índice de plasticidad resultante aparece representado en la carta de Casagrande en la figura 5.52. En estos experimentos, se observa claramente que se ha producido un desplazamiento hacia los limos de plasticidad media respecto al punto inicial (azul claro) situado en la zona límite entre las arcillas de alta plasticidad y los limos de alta plasticidad. De esta manera, los puntos a 6 días, 30 días y 60 días se agrupan sin mostrar una variación apreciable entre ellos, mientras que el punto a 125 días presenta un índice plástico menor a la vez que su límite líquido desciende en comparación con los puntos anteriores. La gráfica de actividad (Skempton, 1953) (figura 5.53) indica que todos los puntos ensayados presentan actividad baja, mientras que el punto inicial presenta actividad alta, como consecuencia de la precipitación de sales en el medio.

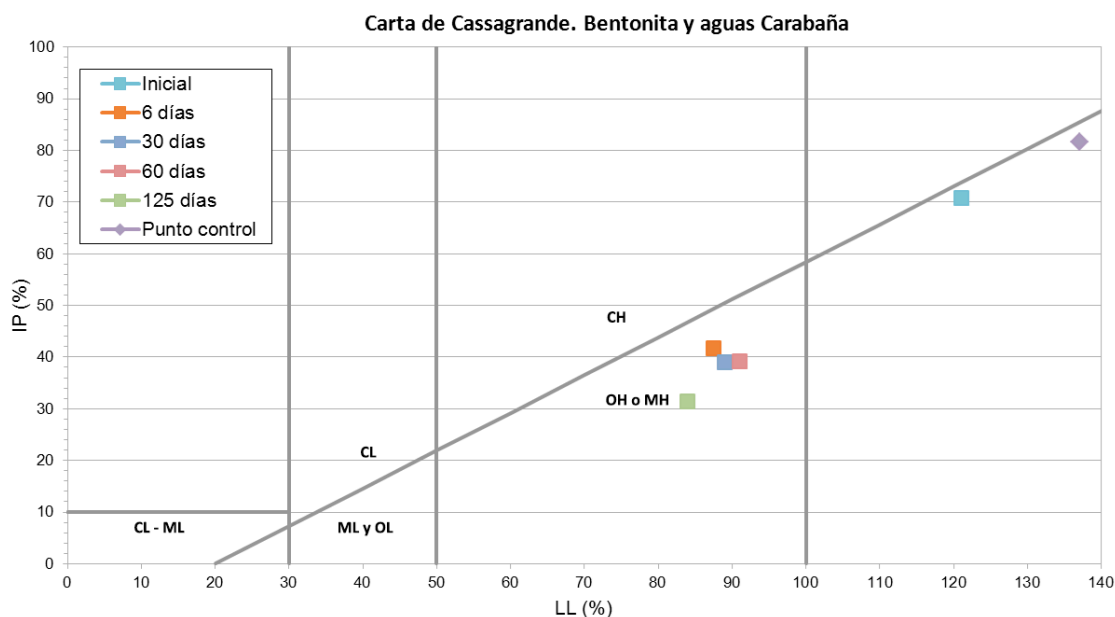


Figura 5. 52. Carta de Casagrande de YUN-2 con agua de Carabaña (CL = Arcillas inorgánicas de baja a media plasticidad; ML = Limos inorgánicos y arenas finas con escasa plasticidad; OL=Limos orgánicos y arcillas limosas orgánicas de baja plasticidad; OH= arcillas orgánicas de plasticidad media a alta y limos orgánicos; MH= Limos inorgánicos, suelos micáceos o diatomíticos limosos o de arenas finas; CH= Arcillas inorgánicas de alta plasticidad).

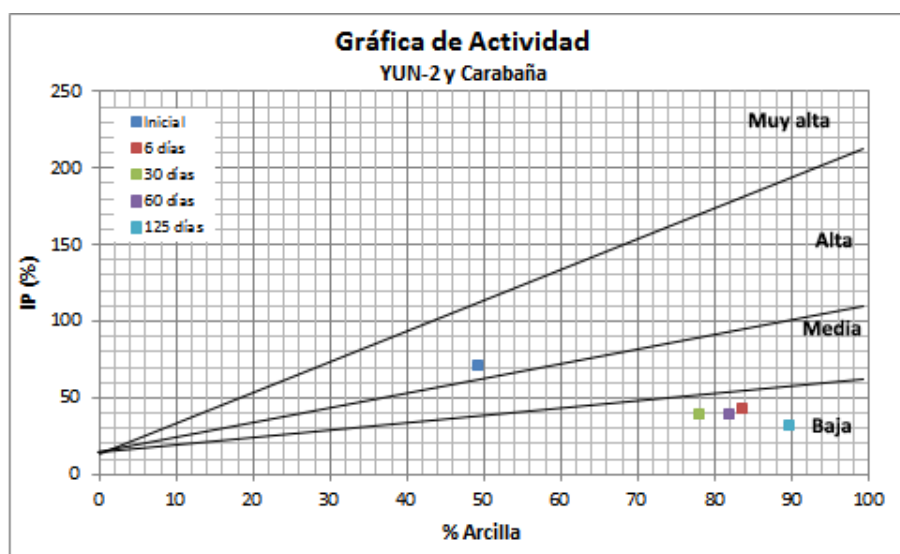


Figura 5. 53. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de YUN-2 con agua de Carabaña.

V.1.8.3. Bentonita YUN-2/ Fuentes del Trampal

V.1.8.3.1. Granulometría

La figura 5.54 recoge el resultado del análisis granulométrico por Sedigraph de los experimentos de la bentonita YUN-2 con aguas de Fuentes del Trampal. Se observa que a la curva que presenta menor porcentaje a 0,002 mm (2 μ m) es la encontrada en el punto a 60 días mientras que el mayor porcentaje de paso en este rango se encuentra en la curva del punto a 30 días. Además se observa que la curva del punto a 60 días presente una pendiente mucho mayor que en el resto de puntos analizados. El punto a 125 días presenta un porcentaje en arcillas del 61%.

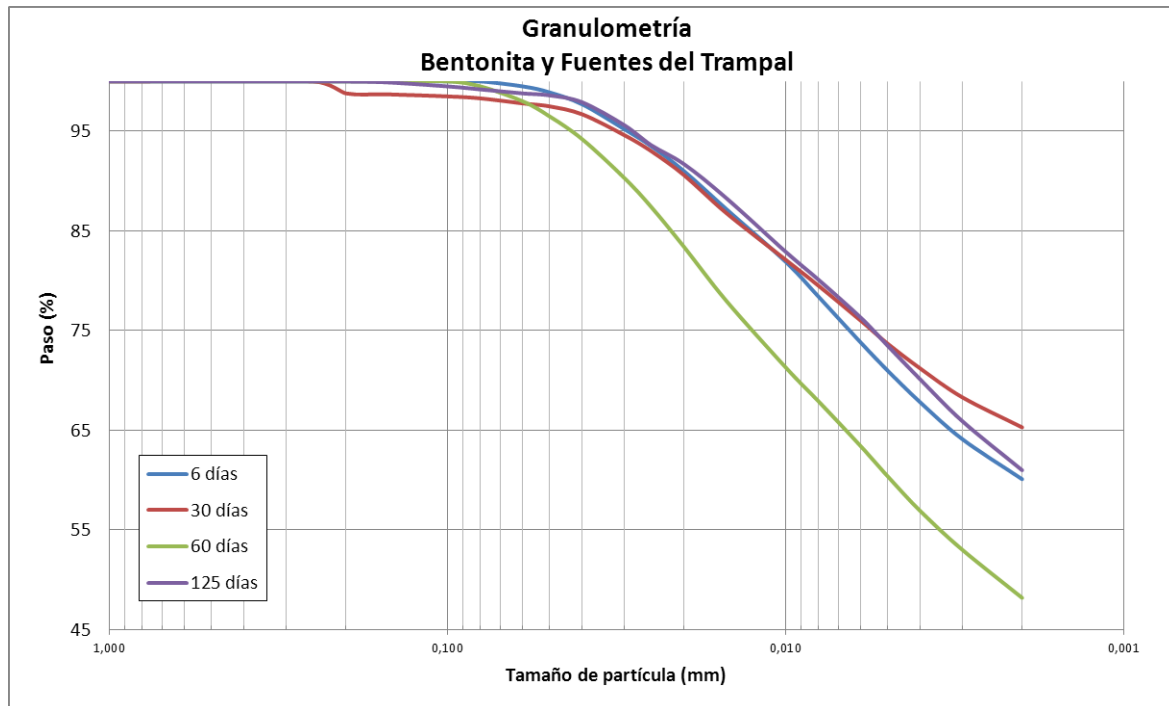


Figura 5. 54. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.

La distribución granulométrica recogida en la tabla 5.49 indica que para todos los puntos de ensayo, excepto el punto a 60 días, se produce un aumento del porcentaje granulométrico de arcillas. Este último punto presenta un mayor porcentaje de limos que pueden ser consecuencia de la agregación de partículas más finas, disminuyendo así el porcentaje de arcillas.

Tabla 5. 49. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.

(%)	Inicial	6 días	30 días	60 días	125 días
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena (>63 μm \leq2 mm)	0,00	0,00	1,30	0,00	0,10
Limo (>2\leq63 μm)	50,60	39,90	33,40	51,80	38,90
Arcilla (\leq2 μm)	49,40	60,10	65,30	48,20	61,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

V.1.8.3.2. Superficie específica BET y capacidad de intercambio catiónico

La tabla 5.50 recoge los valores de superficie específica BET de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal, y la figura 5.55 su representación gráfica. Esta tabla también recoge los resultados de capacidad de intercambio catiónico para el punto inicial y el final a 125 días.

Tabla 5. 50. Análisis de superficie específica (en m^2/g) y capacidad de intercambio catiónico (en $\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$) de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Fuentes del Trampal y la muestra de control.

	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	CIC ($\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$)
Inicial	145	57,4
6 días	147	-
30 días	148	-
60 días	144	-
125 días	149	54,8
125c días.	145	-

Se producen pocas variaciones de superficie específica, con pequeños aumentos de éstas en todos los puntos de ensayo exceptuando el punto a 60 días. En este punto, el menor porcentaje granulométrico de arcillas descrito en el apartado anterior influye en la superficie específica, disminuyendo. La capacidad de intercambio catiónico a 125 días varía poco, disminuyendo ligeramente.

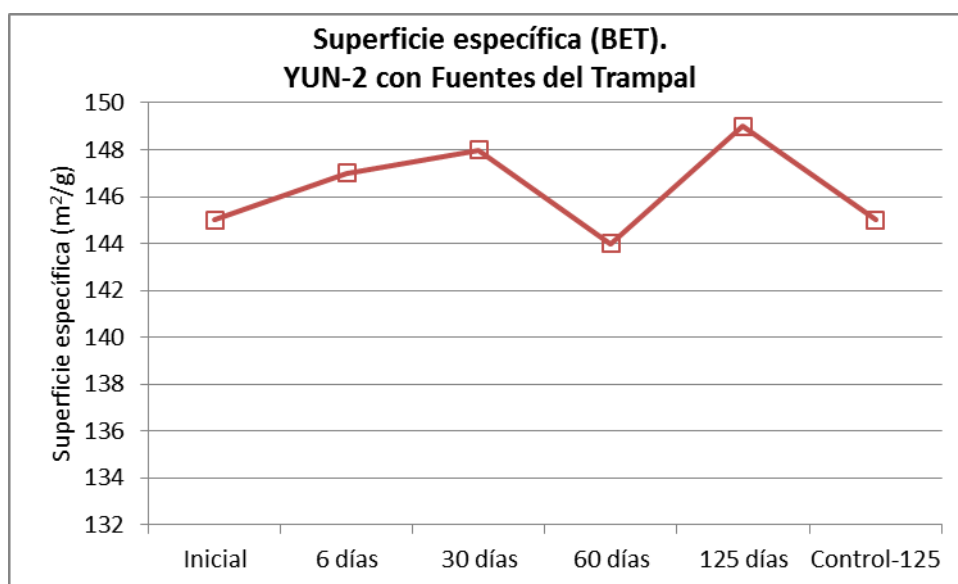


Figura 5. 55. Superficie específica BET en experimentos de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.

V.1.8.3.3. Plasticidad

La tabla 5.51 y la figura 5.56 muestran los límites líquidos, plásticos e índices de plasticidad de las muestras de bentonita YUN-2 durante la experimentación con aguas de Fuentes del Trampal. El punto de control (Control-125) se realiza en la muestra de bentonita con agua desionizada a los 125 días.

Tabla 5. 51. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal (en %).

	LL	LP	IP
Inicial	121	50	71
6 días	143	57	86
30 días	172	61	111
60 días	121	60	61
125 días	145	58	87
Control-125	137	55	82

Se producen variaciones de los límites líquidos y plásticos a lo largo de la experimentación. Destaca el descenso encontrado en el límite líquido a los 60 días (121%) mientras que el resto de puntos presentan mayores valores de este parámetro. En consecuencia, se produce un mayor descenso del índice de plasticidad en el punto a 60 días.

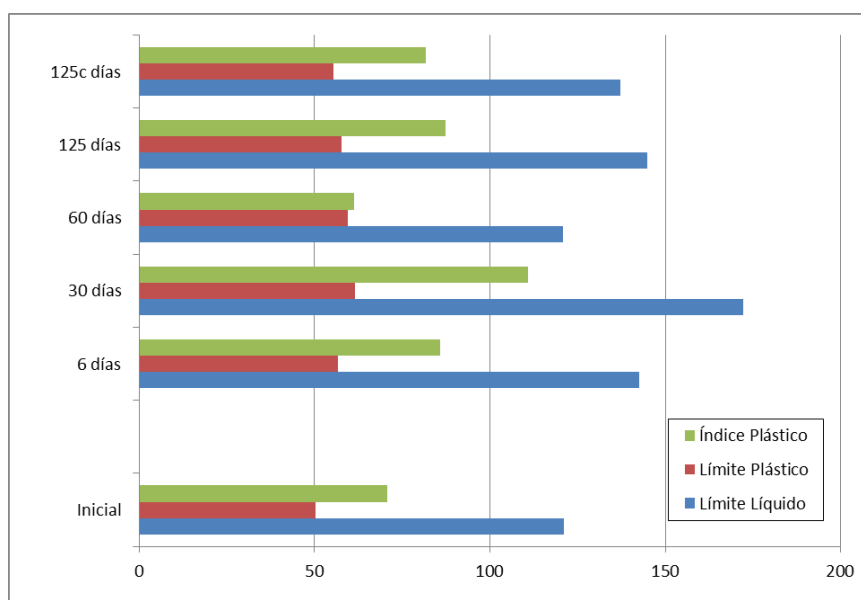


Figura 5. 56. Límite plástico, límite líquido e índice plástico de las muestras de YUN-2 tratadas con agua de Fuentes del Trampal.

El índice de plasticidad resultante está representado en la carta de Casagrande en la figura 5.57. En estos experimentos, se observa claramente que se ha producido un aumento del límite líquido hacia la zona de limos de alta plasticidad con respecto al punto inicial (azul claro) situado en la zona límite entre las arcillas de alta plasticidad y los limos de alta plasticidad. De esta manera, los puntos a 6 días, 125 días y el punto de control se agrupan en el rango de límite líquido de 135-150%, mientras que el punto a 60 días presenta un índice de plasticidad menor.

La gráfica de actividad (Skempton, 1953) (figura 5.58) indica que la muestra inicial tiene una actividad alta, al igual que el resto de puntos de ensayo. La mayoría de los puntos de ensayo experimentan un aumento de índice de plasticidad, lo que aumenta la actividad (destacando el punto a 30 días). El punto a 60 días, presenta actividad cercana al límite medio, relacionada con su menor índice de plasticidad, superficie específica y granulometría.

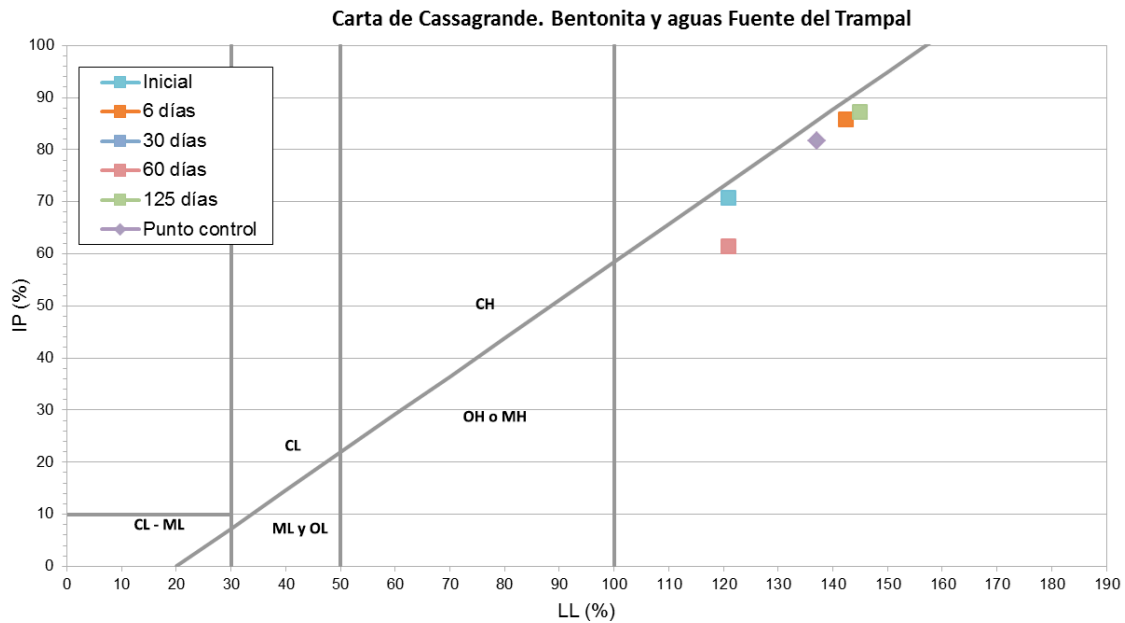


Figura 5. 57. Carta de Casagrande de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal. (CL = Arcillas inorgánicas de baja a media plasticidad; ML = Limos inorgánicos y arenas finas con escasa plasticidad; OL=Limos orgánicos y arcillas limosas orgánicas de baja plasticidad; OH= arcillas orgánicas de plasticidad media a alta y limos orgánicos; MH= Limos inorgánicos, suelos micáceos o diatomíticos limosos o de arenas finas; CH= Arcillas inorgánicas de alta plasticidad).

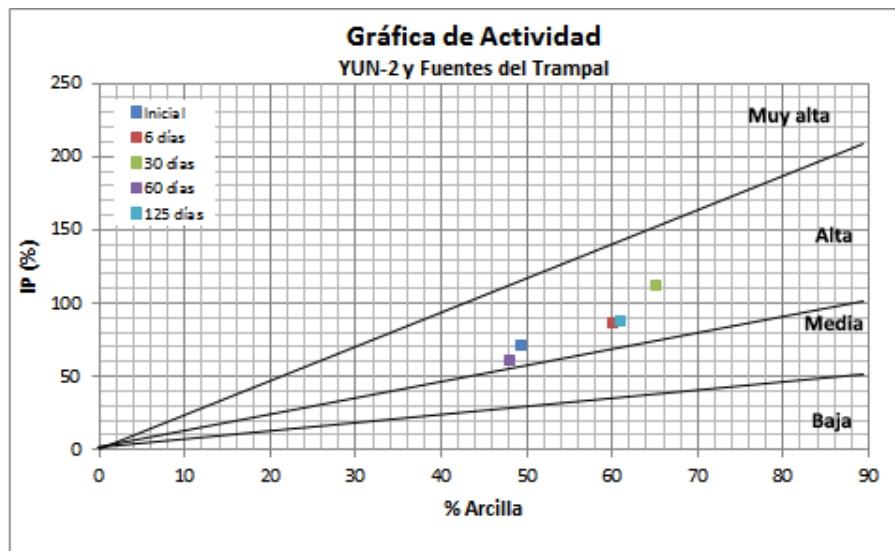


Figura 5. 58. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.

V.1.8.4. Arcilla común CAR-2/ Archena

V.1.8.4.1. Granulometría

La figura 5.59 recoge el resultado del análisis granulométrico por Sedigraph de los experimentos de la arcilla común CAR-2 con aguas de Archena. No hay una variación apreciable durante la experimentación por encima de 0,050 mm, y posteriormente las diferencias no son significativas, con algunas variaciones que sobre todo se aprecian en el porcentaje acumulado a 0,002 mm, donde todos los puntos (a excepción del punto a 30 días con un porcentaje más bajo) presentan un porcentaje acumulado similar (en torno a 46%).

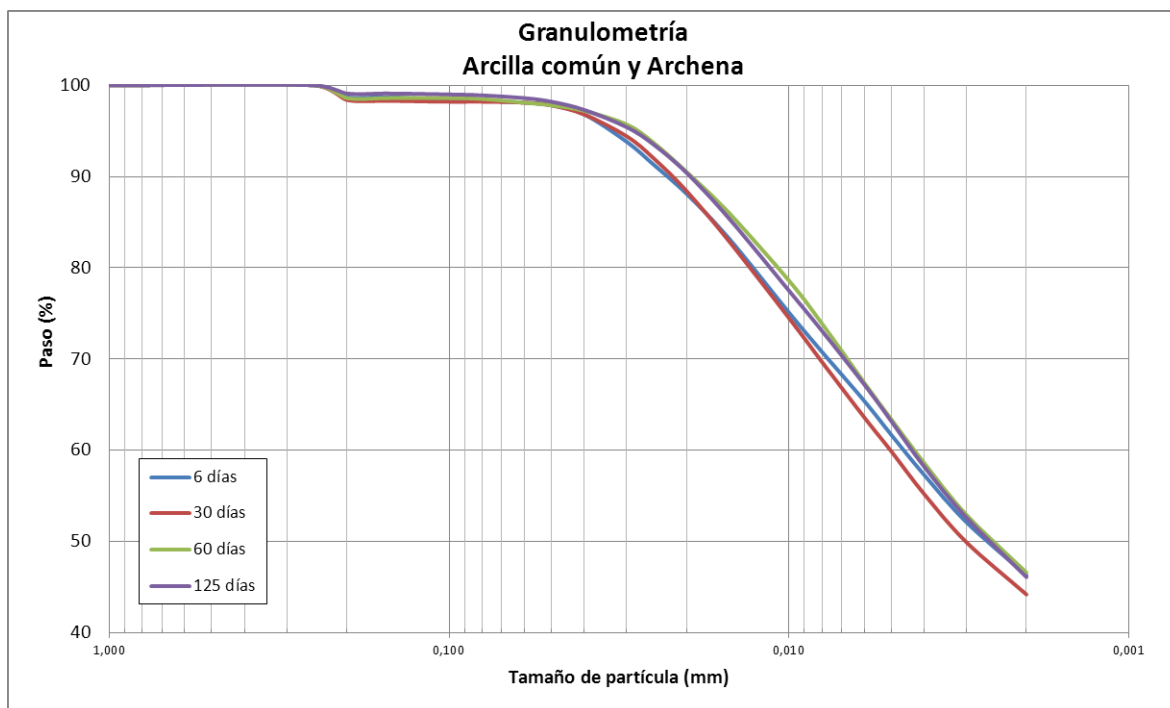


Figura 5. 59. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de CAR-2 con agua de Archena.

La tabla 5.52 muestra la distribución granulométrica a lo largo de la experimentación. No se aprecian variaciones significativas en los porcentajes acumulados en limo y arcilla, y la presencia de porcentajes acumulados de arena tampoco sufre un cambio significativo.

Tabla 5. 52. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de CAR-2 con agua de Archena.

(%)	Inicial	6 días	30 días	60 días	125 días
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena (>63 μm \leq 2 mm)	0,68	1,30	1,70	1,40	0,90
Limo (>2 μm \leq 63 μm)	53,92	52,40	54,10	52,00	53,00
Arcilla (\leq 2 μm)	45,40	46,30	44,20	46,60	46,10
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

V.1.8.4.2. Superficie específica BET y capacidad de intercambio catiónico

La tabla 5.53 recoge los valores de superficie específica BET de las muestras de arcilla común CAR-2 con agua de Archena, y la figura 5.60 su representación gráfica. Esta tabla también recoge los resultados de capacidad de intercambio catiónico para el punto inicial y el final a 125 días.

Tabla 5. 53. Análisis de superficie específica (en m^2/g) y capacidad de intercambio catiónico (en $\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$) de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Archena y la muestra de control.

	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	CIC ($\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$)
Inicial	47	14,5
6 días	44	-
30 días	45	-
60 días	46	-
125 días	45	15,9
125c días	48	-

Se observa que la variación de superficie específica es mínima (apenas 3 m²/g) por lo que no es significativa. La capacidad de intercambio catiónico aumenta levemente en el punto a 125 días.

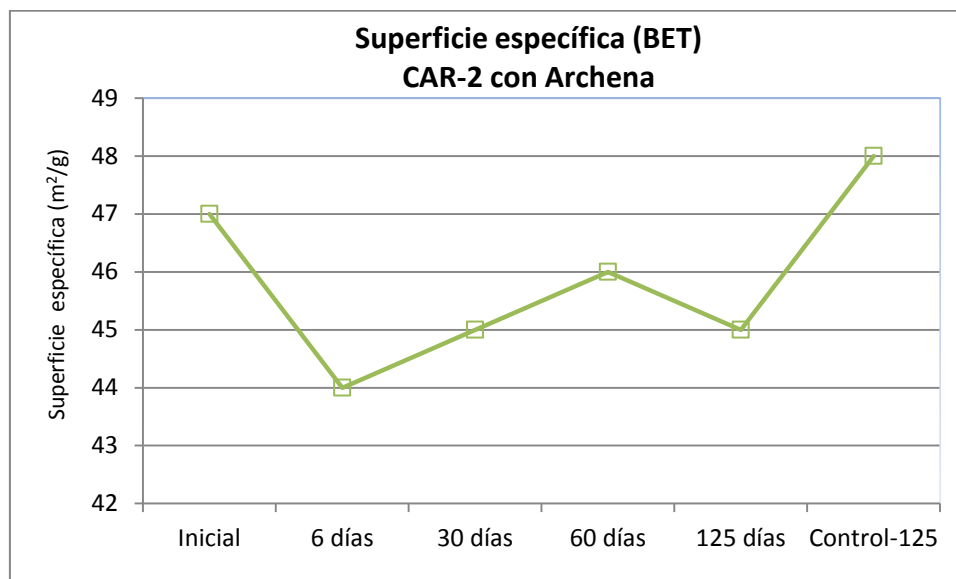


Figura 5. 60. Superficie específica BET en experimentos de CAR-2 con agua de Archena (en m²/g).

V.1.8.4.3. Plasticidad

La tabla 5.54 y la figura 5.61 muestran los límites líquidos, plásticos e índices de plasticidad de la arcilla común CAR-2 durante la experimentación con agua de Archena. El punto de control (Control-125) se realiza en la muestra de arcilla común con agua desionizada a los 125 días.

No se producen variaciones importantes en los valores de límite líquido encontrados, destacando el mayor valor a los 125 días (32%). En el límite plástico todos los valores, exceptuando el encontrado a 30 días (24%), apenas varían respecto al inicial. El índice de plasticidad varía aumentando a los 125 días (11%) mientras que el valor más bajo, muy cercano al inicial (6%) se obtiene los 30 días de experimentación.

Tabla 5. 54. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de CAR-2 con agua de Archena (en %).

	LL	LP	IP
Inicial	29	22	7
6 días	30	21	9
30 días	31	24	6
60 días	29	20	9
125 días	32	21	11
Control-125	32	22	10

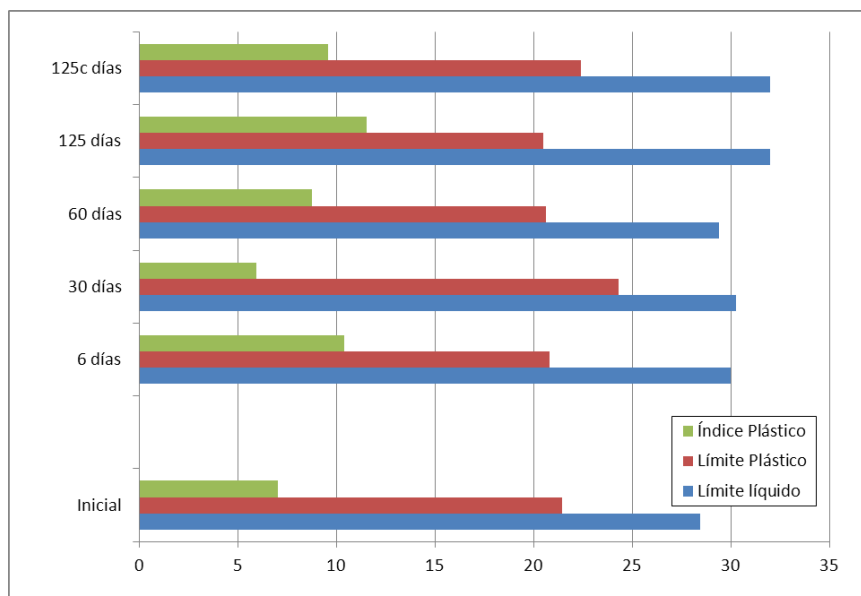


Figura 5. 61. Límite plástico, límite líquido e índice de plasticidad de las muestras de arcilla común CAR-2 tratadas con agua de Archena.

El índice de plasticidad resultante está recogido en la figura 5.61 y representado en la carta de Casagrande en la figura 5.62. A primera vista, se observa que no se ha producido una variación apreciable de los materiales, puesto que todos se concentran en una zona muy delimitada. No obstante, si se observa el detalle en la parte superior derecha de la figura, se pueden realizar algunas matizaciones. El punto inicial (azul claro) se sitúa en el punto de arcillas y limos de baja plasticidad, al igual que todos los puntos ensayados, a excepción del punto a 30 días, que se sitúa cerca por debajo de la línea A, en la zona de limos de baja plasticidad. La carta de actividad (Skempton, 1953) (figura 5.63) indica que no hay variaciones en la actividad, pues todos los puntos se encuentran aproximadamente en la misma posición de actividad baja.

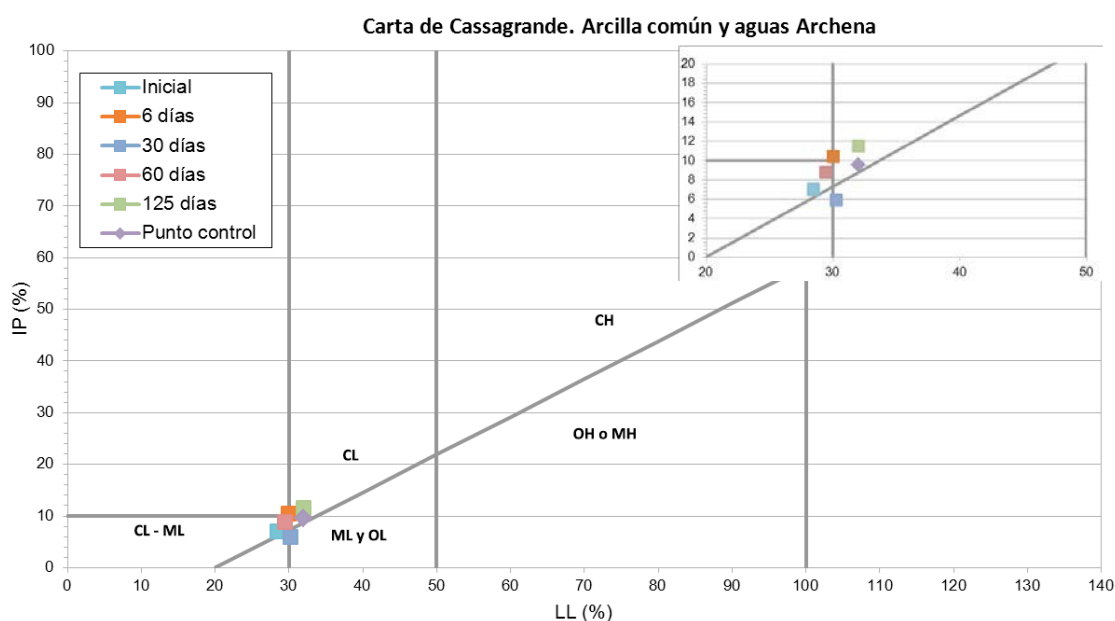


Figura 5. 62. Carta de Casagrande de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena (CL = Arcillas inorgánicas de baja a media plasticidad; ML = Limos inorgánicos y arenas finas con escasa plasticidad; OL=Limos orgánicos y arcillas limosas orgánicas de baja plasticidad; OH= arcillas orgánicas de plasticidad media a alta y limos orgánicos; MH= Limos inorgánicos, suelos micáceos o diatomíticos limosos o de arenas finas; CH= Arcillas inorgánicas de alta plasticidad).

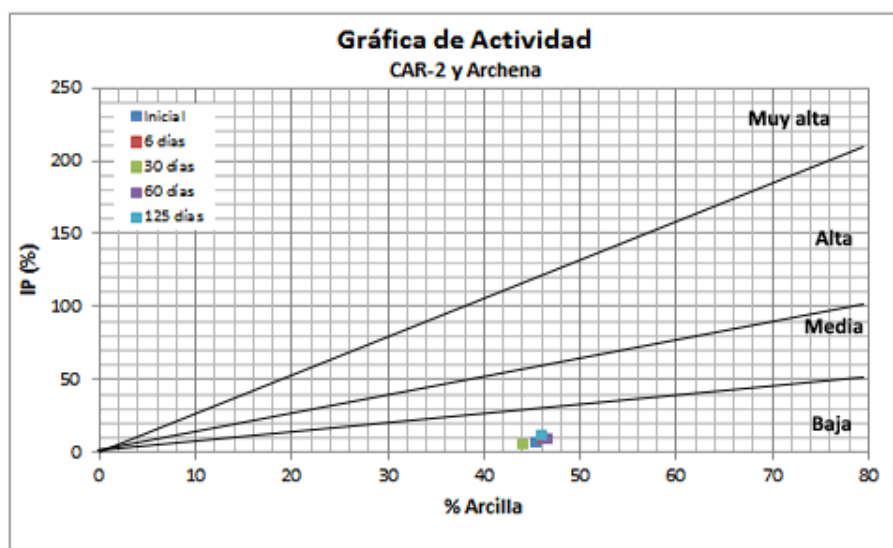


Figura 5. 63. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de CAR-2 con agua de Archena.

V.1.8.5. Arcilla común CAR-2/ Carabaña

V.1.8.5.1. Granulometría

La figura 5.64 recoge el resultado del análisis granulométrico por Sedigraph de los experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña. No se produce una variación de importancia durante la experimentación, ya que las curvas acumuladas prácticamente son paralelas. Las curvas discurren sin diferencias hasta 0,050 mm; a partir de este punto se producen ligeras diferencias aunque poco significativas. El punto a 125 días presenta un porcentaje acumulado en 0,002 mm del 50,10%, el mayor en la experimentación.

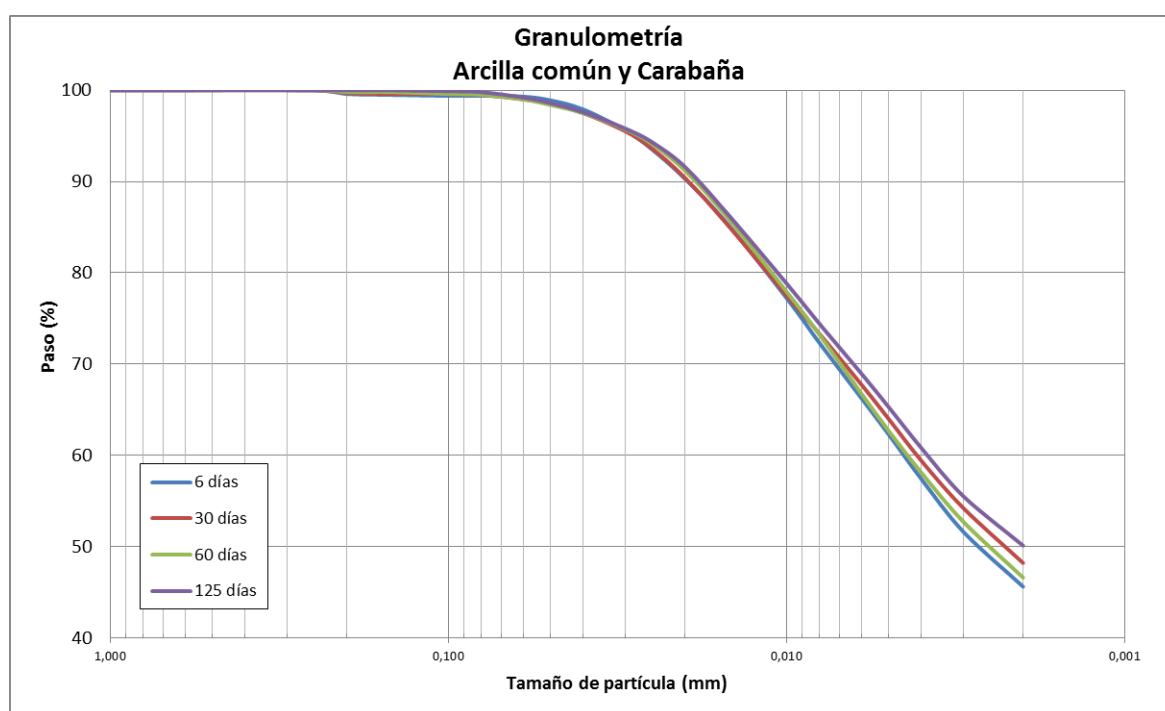


Figura 5. 64. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de CAR-2 con agua de Carabaña

La tabla 5.55 muestra la distribución granulométrica a lo largo de la experimentación. Se produce una variación del porcentaje de limo con descensos sobre todo a 30 días y a 125 días. Aumenta el porcentaje acumulado de arcilla a los 125 días como consecuencia de la dispersión de partículas de limo.

Tabla 5. 55. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de CAR-2 con agua de Carabaña.

(%)	Inicial	6 días	30 días	60 días	125 días
Grava (>2 mm)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena (>63 μm \leq2 mm)	0,68	0,50	0,40	0,20	0,00
Limo (>2 μm \leq63 μm)	53,92	53,90	51,40	53,20	49,90
Arcilla (\leq2 μm)	45,40	45,60	48,20	46,60	50,10
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

V.1.8.5.2. Superficie específica BET y capacidad de intercambio catiónico

La tabla 5.56 recoge los valores de superficie específica BET de las muestras de arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña, y la figura 5.65 su representación gráfica. Esta tabla también recoge los resultados de capacidad de intercambio catiónico para el punto inicial y el final a 125 días.

Tabla 5. 56. Análisis de superficie específica (en m^2/g) y capacidad de intercambio catiónico (en $\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$) de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Carabaña y la muestra de control.

	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	CIC ($\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$)
Inicial	47	14,5
6 días	33	-
30 días	34	-
60 días	34	-
125 días	28	11,3
125c días.	48	-

Se produce un descenso de la superficie específica BET al compararse con la inicial debido principalmente a la precipitación de sales sulfatadas en el medio, que ocluyen los poros disminuyendo la superficie accesible. Relacionado con este fenómeno se encuentra el descenso de la capacidad de intercambio catiónico a los 125 días, ya que los centros activos de los minerales de la arcilla estarán menos accesibles también.

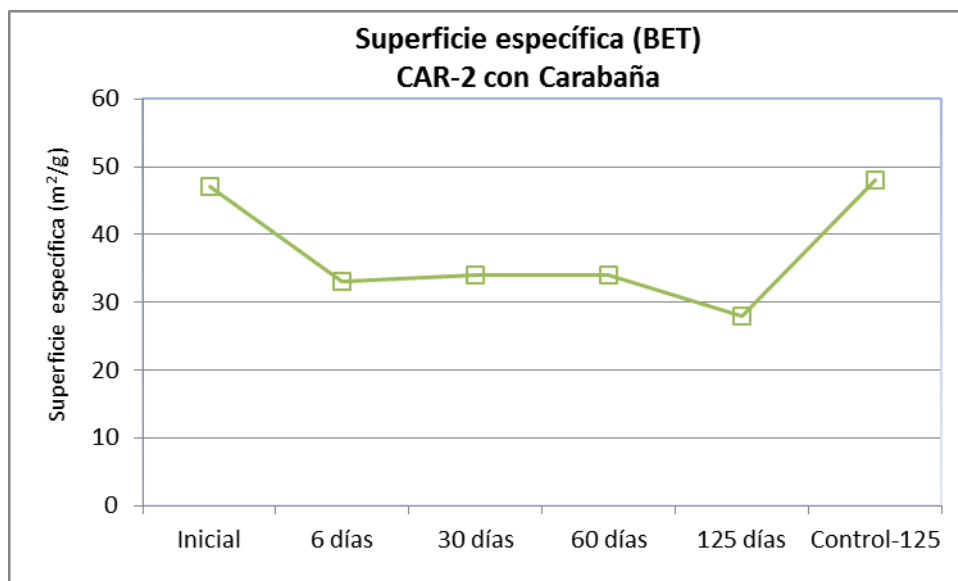


Figura 5. 65. Superficie específica BET en experimentos de CAR-2 con agua de Carabaña (en m²/g).

V.1.8.5.3. Plasticidad

La tabla 5.57 y la figura 5.66 muestran los límites líquidos, plásticos e índices de plasticidad de la arcilla común CAR-2 durante la experimentación con agua de Carabaña. El punto de control (Control-125) se realiza en la muestra de arcilla común con agua desionizada a los 125 días.

En general los límites líquidos apenas varían (27-29%) con respecto al inicial (29%). El límite plástico apenas varía tampoco (19-21%) comparado con el inicial (22%). En cuanto a los índices de plasticidad, se produce un ligero aumento, que no es reseñable.

Tabla 5. 57. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de CAR-2 con agua de Carabaña (en %).

	LL	LP	IP
Inicial	29	22	7
6 días	28	19	9
30 días	27	19	8
60 días	29	21	8
125 días	29	19	9
Control-125	32	22	10

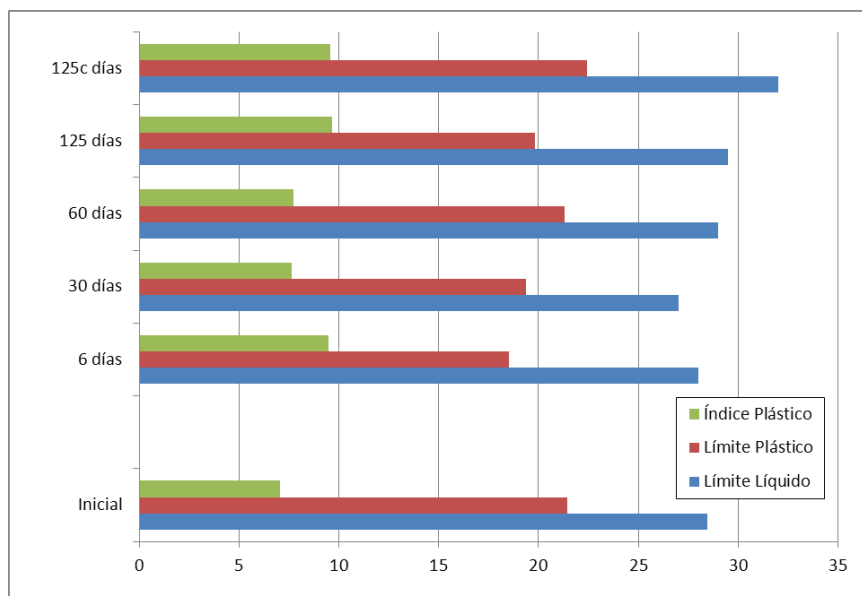


Figura 5. 66. Límite plástico, límite líquido e índice de plasticidad de las muestras de arcilla común CAR-2 tratadas con agua de Carabaña.

El índice plástico está recogido en la figura 5.65 y representado en la carta de Casagrande en la figura 5.67. Se observa que todos los puntos se encuentran agrupados en la zona de arcillas - limos de baja plasticidad, siendo el punto de control el único que se desplaza a la zona de limos de baja plasticidad. En cuanto a la actividad (Skempton, 1953) (figura 5.68), se sitúan todas las muestras en la zona de baja actividad, sin cambios significativos respecto a la actividad del material inicial.

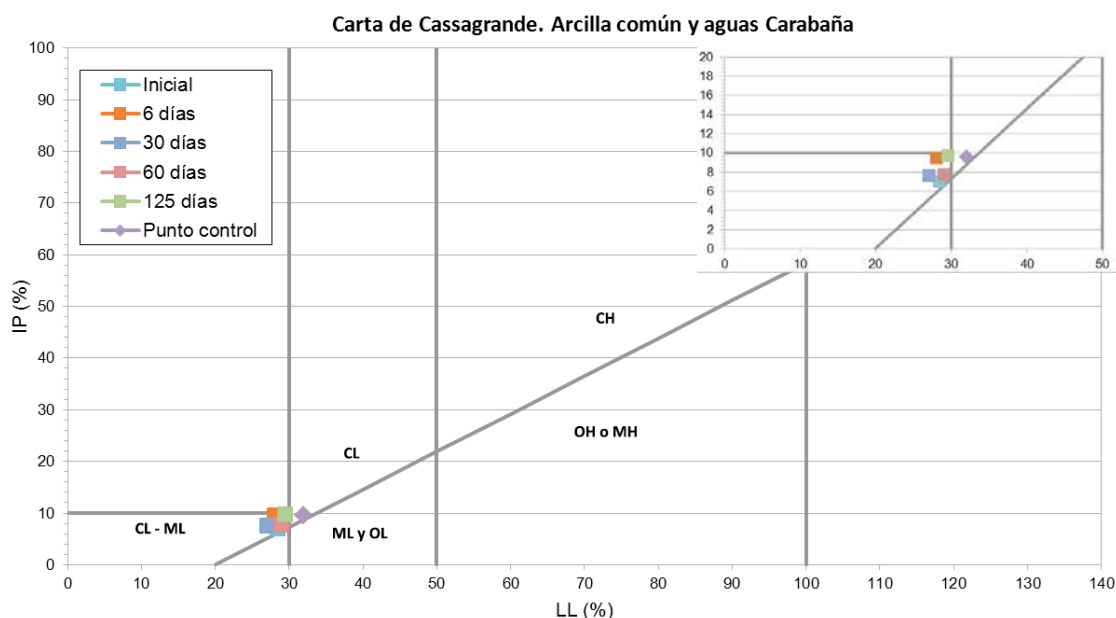


Figura 5. 67. Carta de Casagrande de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña (CL = Arcillas inorgánicas de baja a media plasticidad; ML = Limos inorgánicos y arenas finas con escasa plasticidad; OL=Limos orgánicos y arcillas limosas orgánicas de baja plasticidad; OH= arcillas orgánicas de plasticidad media a alta y limos orgánicos; MH= Limos inorgánicos, suelos micáceos o diatomíticos limosos o de arenas finas; CH= Arcillas inorgánicas de alta plasticidad).

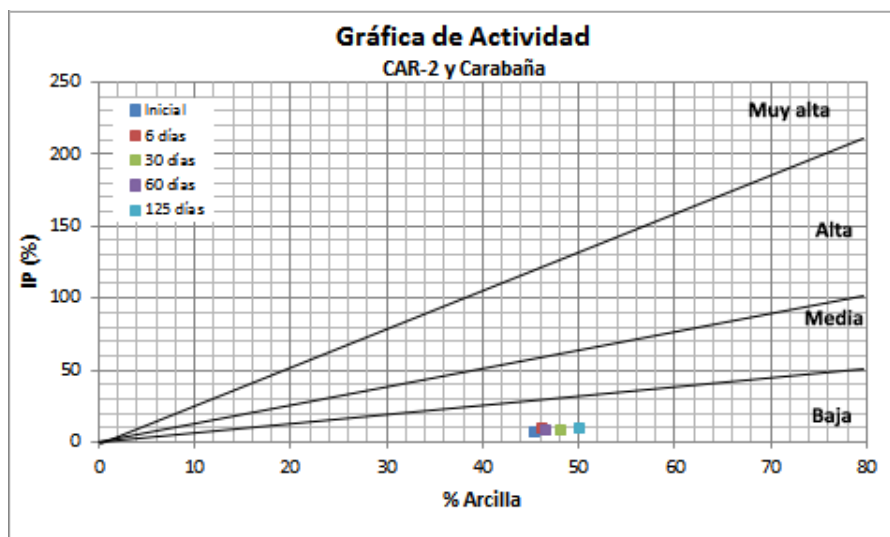


Figura 5. 68. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de CAR-2 con agua de Carabaña.

V.1.8.6. Arcilla común CAR-2/ Fuentes del Trampal

V.1.8.6.1. Granulometría

La figura 5.69 recoge el resultado del análisis granulométrico por Sedigraph de los experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal. Hasta los 0,100 mm las muestras se comportan todas igual, con el mismo porcentaje acumulado. Se producen aumentos porcentuales en los ensayos a 30 y sobre todo 60 días, pero a los 125 días se reduce el porcentaje acumulado, siendo el de 0,002 mm del 43%.

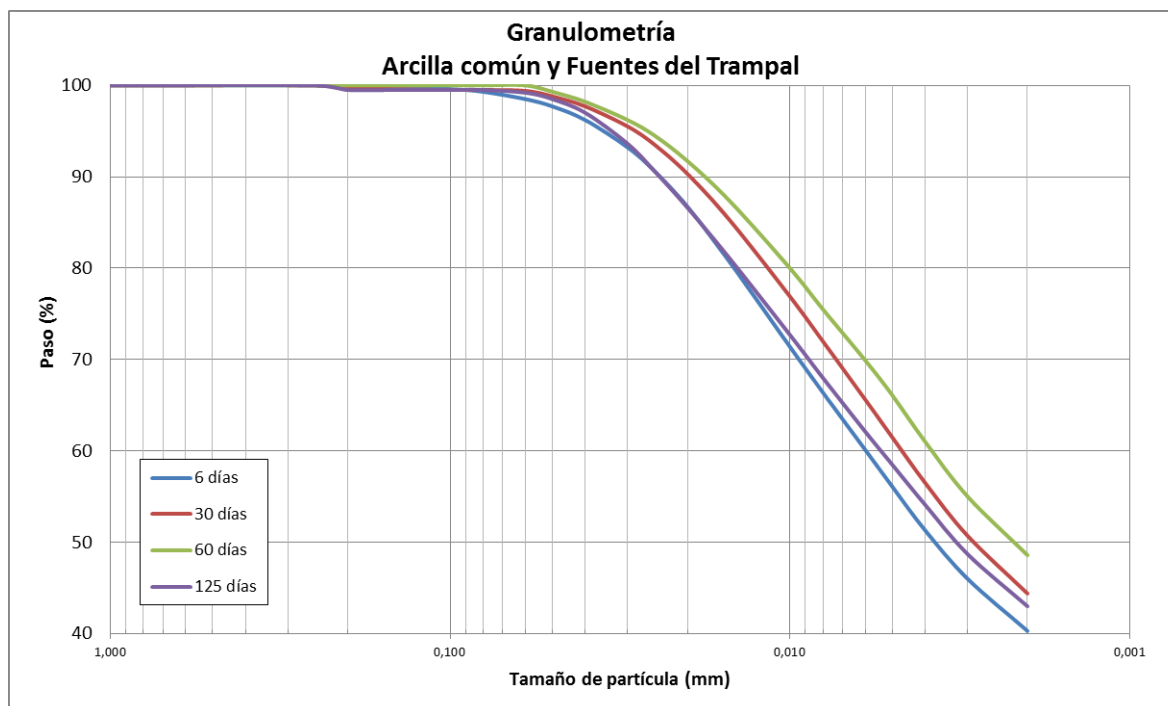


Figura 5. 69. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.

La tabla 5.58 muestra la distribución granulométrica a lo largo de la experimentación. Se aprecian porcentajes inferiores al 1% de arena en todos los puntos a excepción del punto de ensayo a 60 días, posiblemente debido a agregación de partículas. Se observan variaciones en las distribuciones de limo y arcilla, siendo todos los puntos, a excepción del de 60 días, inferiores al inicial para las arcillas.

Tabla 5. 58. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.

(%)	Inicial	6 días	30 días	60 días	125 días
Grava ($>2\text{ mm}$)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Arena ($<63\text{ }\mu\text{m} \leq 2\text{ mm}$)	0,68	0,20	0,40	0,00	0,50
Limo ($>2 \leq 63\text{ }\mu\text{m}$)	53,92	59,50	55,20	51,40	56,50
Arcilla ($\leq 2\text{ }\mu\text{m}$)	45,40	40,30	44,40	48,60	43,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

V.1.8.6.2. Superficie específica BET y capacidad de intercambio catiónico

La tabla 5.59 recoge los valores de superficie específica BET de las muestras de arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal, y la figura 5.70 su representación gráfica. Esta tabla también recoge los resultados de capacidad de intercambio catiónico para el punto inicial y el final a 125 días.

Tabla 5. 59. Análisis de superficie específica (en m^2/g) y capacidad de intercambio catiónico (en $\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$) de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Fuentes del Trampal y la muestra de control.

	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	CIC ($\text{cmol}(+)\cdot\text{Kg}^{-1}$)
Inicial	47	14,5
6 días	45	-
30 días	48	-
60 días	48	-
125 días	47	13
Control-125	48	-

Se producen ligeras variaciones de superficie específica (1-2%) entre ensayos que no son relevantes comparado con el valor inicial ($47\text{ m}^2/\text{g}$). Tampoco es relevante la variación a la baja de la capacidad de intercambio catiónico a los 125 días, comparada con la inicial.

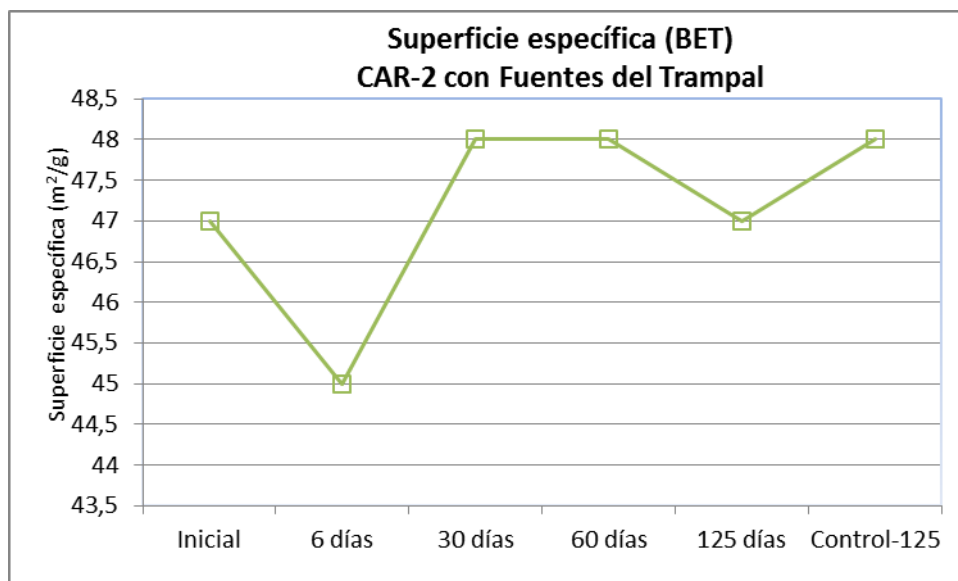


Figura 5. 70. Superficie específica BET en experimentos de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal (en m²/g).

V.1.8.6.3. Plasticidad

La tabla 5.60 y la figura 5.71 muestran los límites líquidos, plásticos e índices de plasticidad de la arcilla común CAR-2 durante la experimentación con agua de Fuentes del Trampal. El punto de control (Control-125) se realiza en la muestra de arcilla común con agua desionizada a los 125 días.

Tabla 5. 60. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal (en %).

	LL	LP	IP
Inicial	29	22	7
6 días	30	21	9
30 días	29	21	8
60 días	29	20	9
125 días	31	21	10
Control-125	32	22	10

No se producen variaciones significativas en el límite líquido, que varía de 1% a 2%. El límite plástico se comporta de manera similar. El índice de plasticidad aumenta poco respecto al inicial (7%) y a los 125 días se obtiene un índice de solo el 10%. El índice plástico resultante está recogido en la figura 5.70 y representado en la carta de Casagrande en la figura 5.72. Todos los puntos a excepción del de 125 días se sitúan en la zona de limos y arcillas de baja plasticidad (como se puede observar en el detalle superior a la derecha). El punto a 125 días y el punto de control presentan un mayor límite líquido y se sitúan en la zona de arcillas inorgánicas de baja a media plasticidad. El índice de actividad (Skempton, 1953) (figura 5.73) permanece en todos los experimentos en actividad baja.

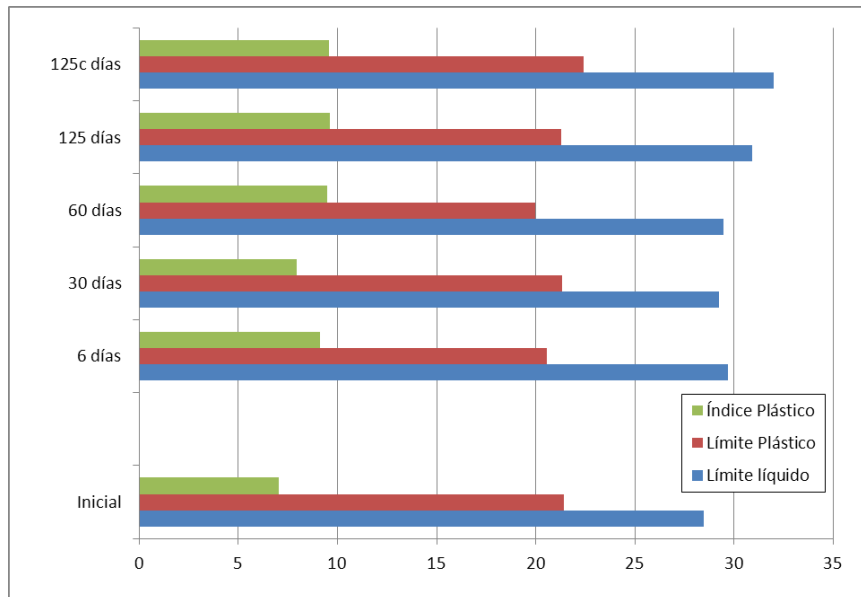


Figura 5. 71. Límite plástico, límite líquido e índice de plasticidad de las muestras de arcilla común CAR-2 tratadas con agua de Fuentes del Trampal.

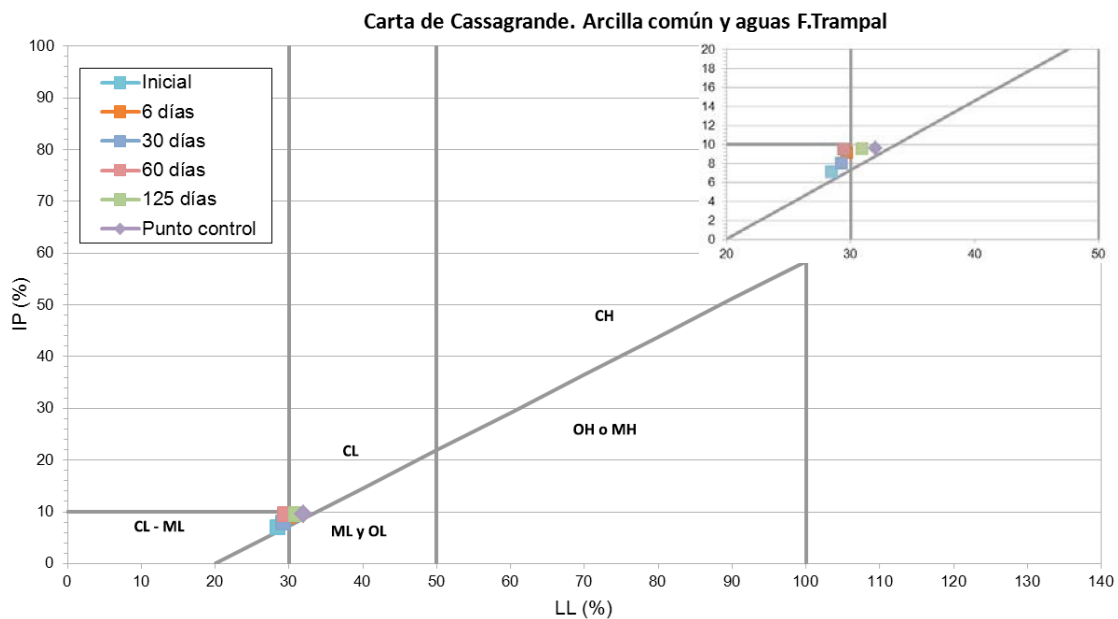


Figura 5. 72. Carta de Casagrande de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal (CL = Arcillas inorgánicas de baja a media plasticidad; ML = Limos inorgánicos y arenas finas con escasa plasticidad; OL=Limos orgánicos y arcillas limosas orgánicas de baja plasticidad; OH= arcillas orgánicas de plasticidad media a alta y limos orgánicos; MH= Limos inorgánicos, suelos micáceos o diatomíticos limosos o de arenas finas; CH= Arcillas inorgánicas de alta plasticidad).

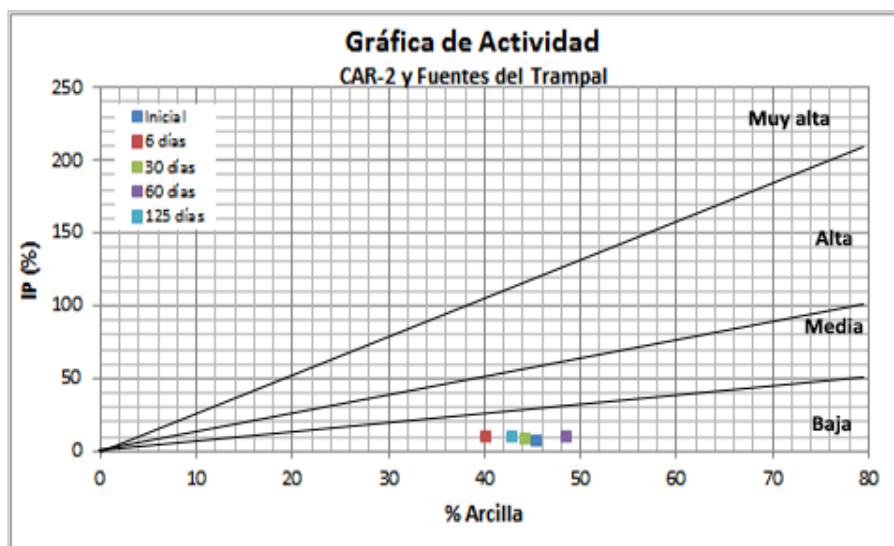


Figura 5. 73. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.

V.1.9. Síntesis y discusión de resultados

V.1.9.1. Efecto del tipo de agua

Los ensayos de Archena y Carabaña están controlados por el predominio de Na^+ en sus aguas destacando además la elevada salinidad registrada en el segundo balneario debido a la gran concentración de sulfatos y cloruros. El Na no solo juega un papel decisivo en los procesos de adsorción desplazando otros cationes (Bradl, 2004), sino que además participa activamente en los fenómenos de intercambio catiónico y precipitación salina. En los ensayos con la bentonita la entrada del Na^+ en el espacio interlamilar de la esmectita se ha constado mediante difracción de rayos X, observándose el desplazamiento de la reflexión 001 de 14 Å a aproximadamente 12,5-13 Å (Carretero et al. 2007). La precipitación de sales se ha observado en el estudio de la fase sólida asociada a los experimentos, especialmente con agua de Carabaña, habiéndose identificado principalmente thernardita pero también bloedita y yeso. Destaca la ausencia de halita en estos precipitados debido a que los sulfatos cristalizan más fácilmente que los cloruros y en los ensayos no se alcanza el punto de saturación del cloruro sódico. Estos procesos (sorción, intercambio, precipitación) explican el descenso de concentración de sodio a lo largo de los ensayos y en parte el desplazamiento de elementos traza al medio fluido.

Los ensayos con agua de Fuentes del Trampal se caracterizan por la utilización de un agua con una hidroquímica muy diferente a la de Archena o Carabaña, con una salinidad baja y escaso contenido en Na, cloruros o sulfatos. Esto explica la práctica ausencia de sales precipitadas y de evidencias de intercambio catiónico en el espacio interlamilar de la esmectita. Presenta sin embargo una concentración destacable de Fe que alcanza 5861 mg/L, elemento que jugará un papel importante en la interacción del agua con los materiales arcillosos estudiados, tanto en fenómenos sorcitivos como de precipitación/disolución.

Con independencia del empleo del tipo de agua o del tipo de material (bentonita o arcilla común), sea observado un efecto pH regulador de las aguas, como consecuencia de la presencia de arcillas en la mezcla (Abollino, 2003; Carretero y Pozo, 2007). Efectivamente el contacto de la arcilla con el agua mineromedicinal da lugar a cambios en el pH inicial, un fenómeno que ya se vio en el

ensayo con agua mineral sintética clorurada sódica y pH inicial variable (sección IV.1). La influencia del intercambio catiónico (especialmente por Na^+ y el Ca^{2+}) en el incremento de pH en materiales bentoníticos ha sido puesto de manifiesto por Kaufhold et al. (2008). Según estos autores en el caso de la esmectita con sodio en el espacio interlamilar el origen de la basicidad procedería, al menos parcialmente, de la hidrólisis de la esmectita (el Na^+ es intercambiado por el H^+ del agua). En la arcilla común, la presencia de carbonatos habría favorecido el incremento del pH.

En el caso de la bentonita (YUN-2) con agua de Archena hay un incremento progresivo del pH (inicialmente 6,5) de forma que a los 125 días de ensayo es básico (8,09). El agua de Carabaña presenta un pH más básico (8,32) que a los 6 días de ensayo desciende a 7,69 (efecto tamponador) para posteriormente aumentar progresivamente en los ensayos de forma que a los 125 días alcanza un valor próximo al del agua de partida. Con respecto al agua de Fuentes de Trampal se observa que en contacto con la bentonita el pH inicial ligeramente ácido (6,29) se alcaliniza y a los 6 días ya supera un valor de 8 manteniéndose en valores básicos hasta el final del ensayo. El incremento de pH en soluciones en contacto con bentonitas ha sido observado por Lange et al. (2009). En los tres ensayos con la bentonita el pH es básico a partir de los 6 días (primer punto de control) alcanzando valores muy próximos al final de los ensayos (7,89-8,24), destaca que estos valores son más bajos que el obtenido en el control con agua desionizada lo que pone de manifiesto el control que ejerce la arcilla sobre el pH. El cambio de pH durante los ensayos afectaría a la carga variable de los minerales de la arcilla regulando los procesos de adsorción e intercambio catiónico (Carretero y Pozo, 2007), pero también los procesos de precipitación/disolución.

Considerando la muestra de arcilla común (CAR-2) se observa un comportamiento similar del pH de los extractos, aunque en este caso los valores obtenidos son menores que los de la bentonita. En todos los puntos el pH del extracto es básico (7,25-8,25) y en todos los casos algo menores que cuando se emplea agua desionizada.

V.1.9.2. Movilidad elemental en los extractos

V.1.9.2.1. Bentonita YUN-2

El estudio comparativo de la movilidad de los elementos traza más significativos en los tres tipos de agua empleados en la experimentación con la bentonita YUN-2 se recoge en la figura 5.74. Al final del ensayo (125 días) la movilidad de Al hacia el extracto es mayor en el ensayo de Carabaña, donde se alcanza la mayor concentración de los tres ensayos (320 $\mu\text{g/L}$), mientras que en el extracto de Archena se encuentra la menor movilidad medida (34,7 $\mu\text{g/L}$). En todos los ensayos se han producido fluctuaciones de concentración, especialmente con agua de Archena, tal y como se observa en la figura 5.74A. Así, a lo largo del ensayo el contenido de Al alcanza máximos a los 6 y 30 días con las aguas de Archena y Fuentes del Trampal, respectivamente.

El Mn a los 125 días de ensayo presenta una elevada movilidad del extracto al sólido con agua de Fuentes del Trampal (624 $\mu\text{g/L}$ a 2,4 $\mu\text{g/L}$). La mayor movilidad hacia el extracto a los 125 se observa con el agua de Carabaña (286 $\mu\text{g/L}$), aunque la mayor concentración de este elemento tiene lugar a los 30-60 días. En Archena se produce movilidad media-baja hacia el sólido encontrándose una concentración en el extracto inferior al límite de detección. La tendencia del Mn a lo largo de la experimentación se aprecia en la figura 5.74B

La mayor movilidad de Zn a los 125 días se ha observado en Fuentes del Trampal pero del extracto al sólido (54,7 $\mu\text{g/L}$ a 3,4 $\mu\text{g/L}$). La mayor concentración se ha encontrado en el extracto del

ensayo de Carabaña (116,8 µg/L) que se moviliza del sólido al extracto. Las tendencias observadas en la figura 5.74C indican fluctuaciones de concentración en el extracto de Fuentes del Trampal y tendencia lineal ascendente para Carabaña y Archena.

Con respecto al Ba la mayor movilidad hacia el extracto a los 125 días se ha observado con agua de Archena (20,6 µg/L a 121 µg/L). Los extractos de Carabaña y Fuentes del Trampal presentan prácticamente la misma concentración a los 125 días (48,7 µg/L y 46,1 µg/L respectivamente). Como se observa en la figura 5.74D la máxima liberación de Ba al extracto se produce con las tres aguas a los 6 días.

La mayor movilización de U a los 125 días se ha observado con agua de Carabaña (<5 µg/L a 55,8 µg/L) coincidiendo con la mayor concentración medida en los tres ensayos (figura 5.74E). La tendencia en el ensayo de Carabaña y Fuentes del Trampal es de crecimiento ascendente mientras que en el extracto con agua de Archena fluctúa algo más, alcanzando un valor máximo a los 6 días.

El As se moviliza al extracto a los 125 días en mayor concentración en el ensayo de Carabaña (de <5 µg/L a 21,9 µg/L) con tendencia ascendente, como en el resto de ensayos. El menor contenido en extracto se ha obtenido con agua de Archena (figura 5.74F).

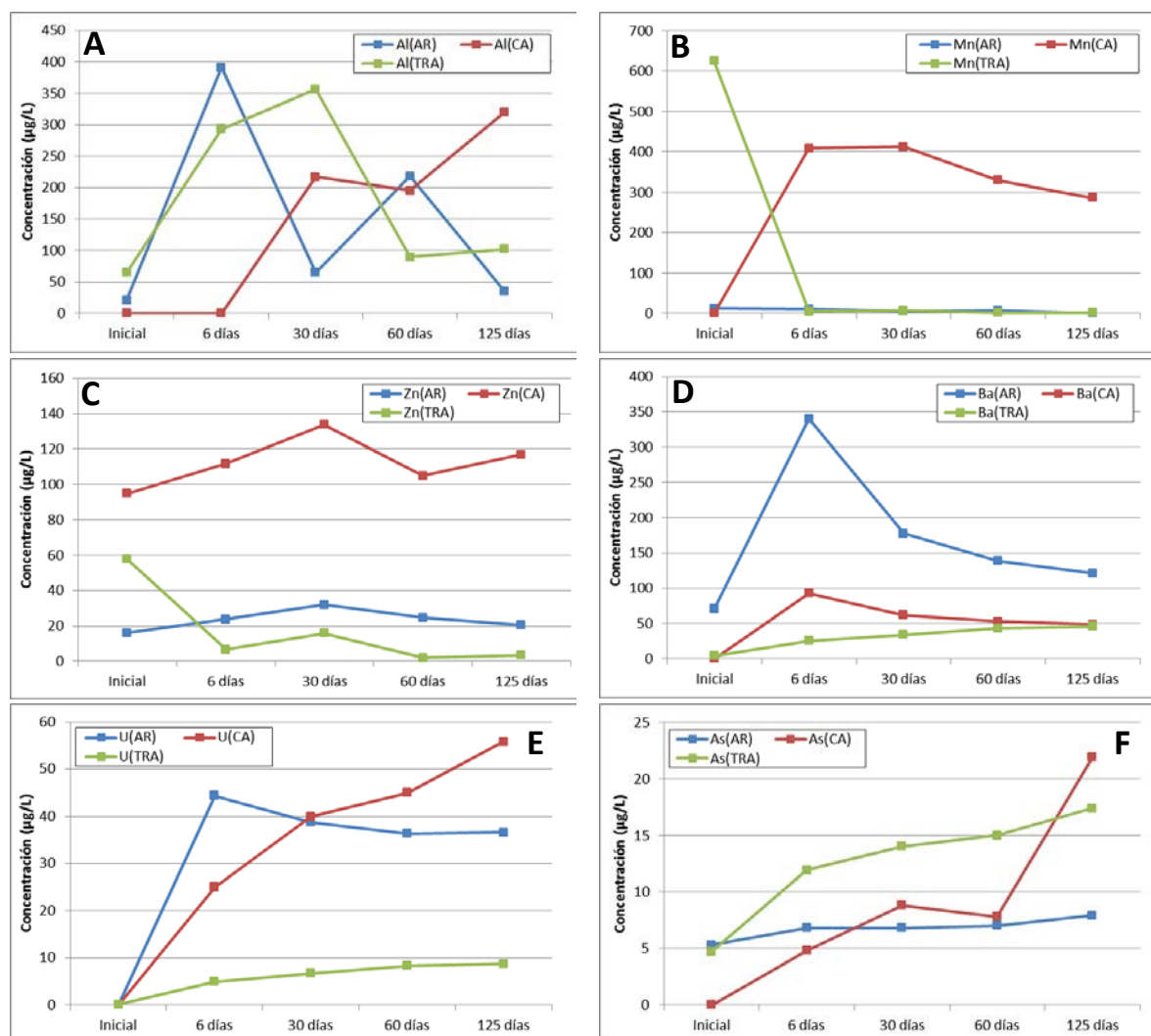


Figura 5. 74. Concentración de los elementos traza Al (A), Mn (B), Zn (C), Ba (D), U (E) y As (F) en los distintos extractos de la bentonita YUN-2.

V.1.9.2.2. Arcilla común CAR-2

El estudio comparativo de la movilidad de los elementos traza más significativos en los tres tipos de aguas empleados en la experimentación con la arcilla común CAR-2 se recoge en la figura 5.75.

La movilidad hacia el extracto del Al a los 125 días fluctúa en los ensayos con agua de Archena y Carabaña, destacando mayor movilidad en el ensayo con agua de Fuentes del Trampal (de 65,1 µg/L a 370,3 µg/L) con una tendencia ascendente (figura 5.75A).

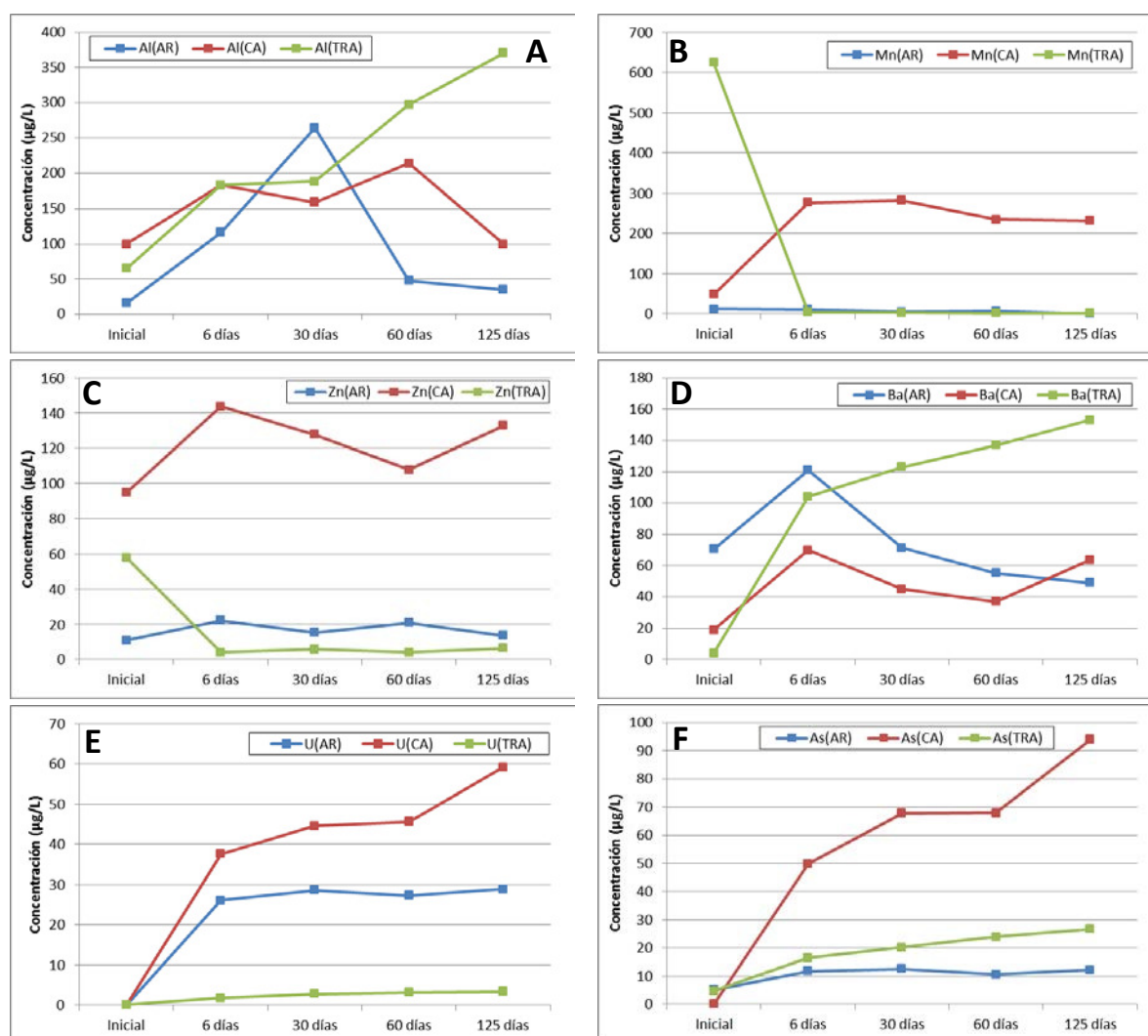


Figura 5. 75. Concentración de los elementos traza Al (A), Mn (B), Zn (C), Ba (D), U (E) y As (F) en los distintos extractos de la bentonita CAR-2.

El Mn presenta dos tipos de tendencias: en el ensayo con agua de Fuentes del Trampal la tendencia es marcadamente descendente (de 624 µg/L a 2,21 µg/L) reteniéndose en el sólido; en los ensayos con agua de Archena y Carabaña la tendencia fluctúa pero con liberación de Mn al extracto, donde la mayor concentración en el punto final a 125 días se encuentra en el ensayo con agua de Carabaña (232 µg/L) (figura 5.75B).

Un comportamiento similar al del Mn lo presenta el Zn, observándose retención de éste elemento en el sólido (de 57,8 µg/L a 6,5 µg/L) con agua de Fuentes del Trampal. Con las aguas de

Archena y Carabaña hay movilidad fluctuante al extracto encontrándose la mayor concentración de Zn en el extracto del ensayo con agua de Carabaña (132,3 µg/L) (figura 5.75C).

Con respecto al Ba presenta un comportamiento similar con las aguas de Archena y de Carabaña, movilizándose hacia el extracto en los 6 primeros días y descendiendo su concentración posteriormente, pudiendo quedar retenido en el sólido en el caso de Archena (figura 5.75D). Con agua de Fuentes del Trampal la movilización de Ba al extracto es continua alcanzando a los 125 días la mayor concentración (153 µg/L).

El U se libera al extracto en los tres ensayos de forma continua observándose la mayor movilidad a los 125 días en el ensayo con agua de Carabaña (de <5µg/L a 59,1 µg/L) que a su vez es el de mayor concentración (figura 5.75E).

El As prácticamente no presenta fluctuaciones en los tres ensayos, movilizándose preferentemente al extracto de forma continua. El ensayo con agua de Carabaña presenta la mayor concentración a 125 días y la mayor movilidad (<5µg/L a 94 µg/L) (figura 5.75F).

V.1.9.3. Modificaciones en la fase sólida

En cuanto a la mineralogía del sólido tanto con YUN-2 como con CAR-2, se han producido precipitaciones de sales sulfatadas en los ensayos con agua de Carabaña e indicios en los ensayos de Archena.

En la bentonita YUN-2 ensayada se observan pocas variaciones en la mineralogía original de la muestra. Sin embargo, se observa la presencia de thernardita (especialmente con agua de Carabaña) y el desplazamiento de la reflexión 001 de la esmectita desde aproximadamente 14.5Å a 12.5Å, lo que confirma la entrada de Na⁺ en el espacio interlamilar (Carretero et al., 2010; Tateo et al, 2010, Pozo et al., 2013). En el ensayo con agua de Carabaña también se ha identificado yeso. En la esmectita se han observado variaciones de cristalinidad (generalmente disminuyendo) que puede deberse a la incorporación gradual de nuevos iones al espacio interlamilar (Tateo et al., 2010), aunque también pueden relacionarse con procesos de incipiente degradación de la esmectita, lo que también daría como resultado menor cristalinidad.

En la arcilla común CAR-2 hay pocas variaciones en la mineralogía salvo la presencia de sales (thernardita) especialmente con las aguas de Carabaña. Los valores de FWHM de la illita han variado en todos los ensayos, en general fluctuando a lo largo de la experimentación, mostrando un ligero aumento de la cristalinidad de la illita al final de los ensayos que se hace más patente en el ensayo con agua de Archena.

El análisis de elementos mayores y elementos traza en la fase sólida tanto de la bentonita como de la arcilla común no ha arrojado cambios significativos, tan solo los derivados de las nuevas fases sulfatadas, aumentando el contenido de Na₂O y la pérdida por calcinación en los elementos mayores, y variando la proporción de algunos elementos traza. Estos cambios son más significativos en los ensayos con agua de Carabaña, donde la presencia de las sales sulfatadas es más patente.

Con respecto a las propiedades físicas y fisicoquímicas determinadas, la variación granulométrica se interpreta como consecuencia de la dispersión de partículas de limos que aumentan el porcentaje de arcillas (Sánchez et al., 2002). No obstante en algunos casos el incremento en tamaños mayores sugiere fenómenos de agregación de las partículas arcillosas o limosas.

La precipitación de sales durante la experimentación sería responsable de la disminución de superficie específica BET y en parte de la capacidad de intercambio catiónico (Casás et al., 2013). Este

fenómeno es especialmente acusado en los ensayos con agua de mayor salinidad, como es el caso de Carabaña. En Fuentes del Trampal la superficie específica BET permanece igual o incluso aumenta ligeramente al no haber apenas precipitación de sales.

Respecto a la plasticidad, en general se produce una disminución del índice plástico en la muestra YUN-2 al emplear agua de Archena y Carabaña como consecuencia de la precipitación de algunas sales; este fenómeno no ocurre al emplear Fuentes del Trampal, donde el índice plástico aumenta ligeramente respecto al inicial, ya que aumenta el límite líquido de la muestra. En la arcilla común, las variaciones con respecto al índice de plasticidad son menores.

Los índices de actividad encontrados en los ensayos con bentonita YUN-2 indican que se produce un descenso de actividad desde el rango de actividad *alta* en el que se encuentra la bentonita inicial hasta *media* (caso de agua de Archena) o *baja* (caso de agua de Carabaña). Este fenómeno se relaciona con la variaciones en la distribución de grano encontradas y precipitación de sales solubles (Pozo et al., 2013). En el caso de la arcilla común CAR-2, apenas se producen variaciones en la actividad, situándose en todos los casos en un rango determinado como *inactivo* (Skempton, 1953), variando el índice de plasticidad en función del ensayo.

V.1.9.4. Comparación de concentración máxima en los ensayos

Examinando la variación en las concentraciones de los elementos traza estudiados a lo largo del tiempo se puede observar que al final de los ensayos de 125 días los extractos no presentan los contenidos máximos y así en algunos casos hay una rápida movilización de elementos de manera que en solo 6 días de experimentación se observan la mayores concentraciones de Al, U (Archena) y Ba (Archena, Carabaña) con la bentonita. Mientras que con la arcilla común esto sucede con Zn y Ba (Archena y Carabaña).

Los elementos que presentan una mayor concentración al final de los ensayos cuando se emplea la bentonita son As (con todas las aguas), U (Carabaña y Trampal), Ba (Trampal) y Al (Carabaña). En el caso de la arcilla común As y U (con las tres aguas), y Ba y Al con agua de Fuentes del Trampal.

Si se seleccionan los valores máximos obtenidos en los ensayos con aguas mineromedicinales, se puede realizar una tabla comparativa (tabla 5.61).

Tabla 5. 61. Valores de concentración máximos en los experimentos de tiempo de interacción (µg/L).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Ba	U	As
YUN2/AR	391,30	8,80	1,30	10,60	-	-	-	-	31,80	-	340,00	44,40	7,90
YUN2/CA	320,00	14,80	-	412,00	-	-	-	-	116,80	-	93,00	55,80	21,90
YUN2/TRA	356,30	20,10	1,10	6,70	213,00	0,10	0,90	3,70	15,80	4,90	46,10	8,70	17,40
CAR2/AR	264,30	2,60	0,90	11,00	-	-	-	-	22,30	11,00	121,00	28,9	12,60
CAR2/CA	214,30	6,50	-	282,00	-	-	-	-	143,80	-	70,00	59,10	94,00
CAR2/TRA	370,30	5,40	2,10	3,60	165,00	0,08	1,00	1,80	6,5,00	15,90	153,00	3,40	26,70

Puede observarse que las concentraciones más altas de Al, V, Mn, Fe y Ba se encuentran en los extractos de los ensayos con la bentonita, y las mayores concentraciones de Cr, Zn, Mo, U y As en

los extractos de los ensayos con la arcilla común. Estos valores son relevantes para evaluar su posible toxicidad para la salud humana durante la preparación de peloides.

V.1.10. Conclusiones parciales

-En los ensayos con aguas de Archena y Carabaña la alta concentración de sodio y en Fuentes del Trampal de hierro controlan los procesos precipitación, sorción y/o intercambio iónico. En todos los ensayos, independientemente del tipo de arcilla y agua, se produce un incremento de pH a lo largo del tiempo que origina condiciones de basicidad.

-En la bentonita YUN-2 ensayada con agua de Archena y con agua de Carabaña se han movilizado al extracto principalmente los elementos traza Al, V, Zn, Ba, U y As. Además, para el ensayo con agua de Carabaña también se moviliza al extracto Mn. En Archena se moviliza al sólido el Mn, mientras que en Carabaña no hay retención en el sólido de ningún elemento. En el ensayo con agua de Fuentes del Trampal se movilizan de manera significativa al extracto Al, Zn, Ba, U y As, y se movilizan de manera significativa al sólido, Fe y Mn.

-En la arcilla común CAR-2 los ensayos de Archena se produce una movilización de elementos traza al extracto de Al, V, Cr, Zn, Mo, Ba, U, As y al sólido de Mn. El ensayo con agua de Carabaña indica movilización al extracto de Al, V, Mn, Zn, Ba, U y As. El ensayo con agua de Fuentes del Trampal moviliza al extracto de manera significativa a los elementos traza Al, Ba, U y As, pero retiene en el sólido Mn y Zn.

-El estudio del contenido de los elementos traza indica que en un mayor tiempo de experimentación no se alcanzan las mayores concentraciones. Observándose que algunos elementos alcanzan su máxima concentración en los extractos entre 6 y 30 días. El arsénico destaca como elemento que se concentra a los 125 días, independientemente de la arcilla y del agua empleada.

-Tanto en la muestra YUN-2 como CAR-2 se produce variación de la mineralogía total sobre todo en los ensayos con agua de Carabaña por precipitación de sulfatos (principalmente de sodio, thernardita). La fracción arcilla muestra pequeñas variaciones en el porcentaje de los minerales de la arcilla con ligeras variaciones de la cristalinidad.

-La superficie específica BET y la granulometría muestran variaciones significativas, especialmente la primera. La mayor precipitación de sales en los ensayos con agua de Carabaña provoca un menor acceso a las superficies de los minerales y por lo tanto su disminución.

V.2. Efecto de la relación sólido/líquido en la interacción entre el agua mineromedicinal y la arcilla (CAR-2, YUN-2)

En las aplicaciones en peloterapia es frecuente el empleo de peloides con diferente consistencia bien en forma de pastas (barros) o de suspensiones a veces con temperaturas superiores a la ambiental. Tras el estudio de la movilidad de elementos traza potencialmente tóxicos y toxico/esenciales en experimentos de larga duración se han realizado, con las mismas arcillas y aguas de balneario, ensayos cortos para evaluar el papel de la relación sólido/líquido en la movilidad elemental a dos temperaturas. Al igual que en el ensayo del efecto del tiempo de interacción, se emplea el concepto de *movilidad* como el contenido de elemento traza que se desplaza al extracto corregido por el contenido inicial de las aguas, definiéndose un rango de muy baja ($< 3 \mu\text{g/L}$), baja ($>3 \mu\text{g/L}$, $< 10 \mu\text{g/L}$), media ($>10 \mu\text{g/L}$, $< 250 \mu\text{g/L}$), alta ($>250 \mu\text{g/L}$, $< 2000 \mu\text{g/L}$) y alta ($> 2000 \mu\text{g/L}$).

V.2.1. Procedimiento experimental

Se emplearon dos tipos de arcillas: una arcilla común (roja de Carboneros, CAR-2) y una bentonita (YUN-2) junto con tres tipos de aguas de balneario y un agua blanco (agua desionizada): Fuentes del Trampal (TRA, pH 6,29), Carabaña (CA, pH 8,32) y Archena (AR, pH 6,50). El procedimiento experimental se describe a continuación (figura 5.76).

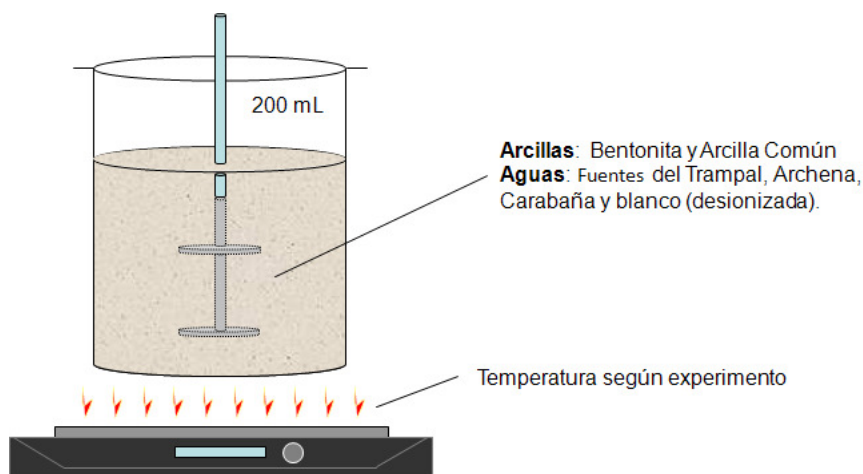


Figura 5. 76. Esquema del procedimiento experimental

Utilizando vasos de precipitados de 250 mL se realizan experimentos de 48 horas de duración en sistema abierto con agitación (900 rpm), variando la relación sólido/líquido y la temperatura. La corta duración de los ensayos permitirá además evaluar que elementos son los que con más rapidez se movilizan al medio acuoso o al sólido. La pérdida por evaporación se compensa con agua desionizada. De esta manera, se realizan 32 experimentos, dieciséis de ellos con una aplicación de temperatura intermitente (16 horas totales a 60°C con una rampa inicial de 30 minutos desde 35-40°C hasta la temperatura final) y los otros dieciséis a temperatura ambiente (tabla 5.62). Además 16 experimentos se realizan con una relación sólido/líquido similar a la empleada en los experimentos

de efecto del tiempo de interacción entre el agua mineromedicinal y la arcilla ($C_1^{S/L} = 0,32$) y los otros 16 experimentos se realizaron con una relación sólido-líquido denominada "diluida" ($C_2^{S/L} = 0,1$).

Tabla 5. 62. Condiciones de trabajo en la experimentación.

	C_1	C_2	C_1^T	C_2^T
Relación S/L	0,32	0,1	0,32	0,1
Temperatura (°C)	Ambiente	Ambiente	≈60 (8h/día)	≈60 (8h/día)
Tiempo (h)	48	48	48	48
Agitación	Continua	Continua	Continua	Continua

Al final del tiempo de experimentación se realiza una separación sólido-líquido por decantación, centrifugación y posterior filtración al vacío para conseguir una separación del extracto y del componente sólido ensayado. En los extractos se analizaron pH, conductividad y composición química por ICP-MS. El sólido separado se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X (muestra total y agregados orientados), fluorescencia de rayos X (análisis de elementos mayores y elementos traza) y análisis de superficie específica (B.E.T.).

V.2.2.Bentonita YUN-2 / Aguas minerales

V.2.2.1. YUN-2 / Archena

V.2.2.1.1. Caracterización de extractos

V.2.2.1.1.1. Composición química

La tabla 5.63 muestra los resultados del análisis químico de los extractos de la muestra de bentonita con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura de ensayo (experimentos BEAR). La figura 5.77 recoge gráficamente los resultados de la tabla 5.61.

Tabla 5. 63. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de bentonita con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura (en µg/L, a excepción del Na, en mg/L).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Inicial	21,00	<LD	<0,5	12,10	<150	<0,5	<5	<LD
C_1	178,00	7,60	0,80	11,40	<150	<0,5	<5	15,10
C_1^T	358,00	11,00	1,00	18,00	157,00	<0,5	<5	20,90
C_2	85,90	8,60	<0,5	5,70	<150	<0,5	<5	4,40
C_2^T	222,00	10,70	0,60	8,70	<150	<0,5	<5	3,30

	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
Inicial	16,10	5,30	<2	<0,5	70,60	<2	0,10	1021,00
C_1	29,80	6,20	4,20	<0,5	427,00	<2	7,40	1022,00
C_1^T	36,90	9,30	4,90	<0,5	471,00	<2	8,00	1399,00
C_2	21,50	7,70	<2	<0,5	334,00	<2	2,70	1275,00
C_2^T	22,10	9,60	2,40	4,20	451,00	<2	1,90	2597,00

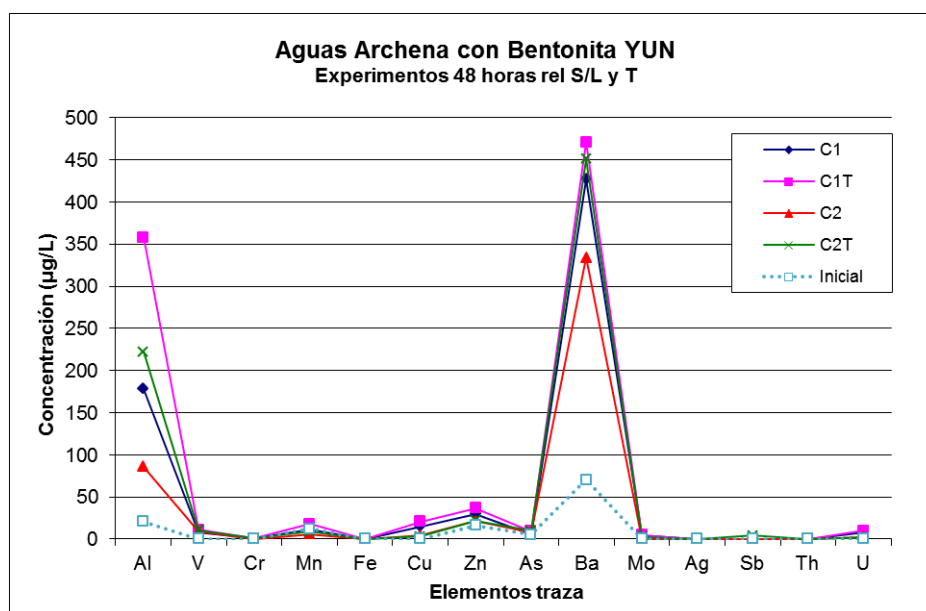


Figura 5. 77. Concentración de elementos traza en extractos de bentonita con agua de Archena.

Para los elementos, Co, Ni y Pb, las concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección. Se observa (figura 5.77), que si se comparan los resultados con el contenido inicial de las aguas, se produce un aumento de concentración en Al, V, As, Cu, Zn, Ba y U, independientemente de la relación sólido/líquido empleada y aplicación o no de temperatura. Es destacable el aumento de concentración de Na en todos los experimentos siendo menor el contenido encontrado al trabajar a relación sólido/líquido concentrada. Por el contrario, elementos traza como el Mn disminuyen su concentración en las aguas en todos los experimentos a excepción de la muestra con relación sólido/líquido más concentrada y 60°C de temperatura (18 µg/L). El Mo en cambio presenta la tendencia inversa, aumentando en todos los experimentos a excepción del experimento con relación sólido/líquido diluida y temperatura ambiente (<2 µg/L).

V.2.2.1.1.2. Conductividad y pH

La tabla 5.64 muestra los resultados de conductividad y pH para los ensayos de bentonita YUN-2 con aguas de Archena.

Tabla 5. 64. Conductividades y pH de los extractos de bentonita YUN-2 con aguas de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.

	pH	Conductividad (mS/cm)
Inicial	6,5	6,36
C₁	7,5	6,63
C₁^T	7,5	8,18
C₂	7,7	6,85
C₂^T	7,5	9,56

En los ensayos con agua de Archena se observa que el pH medido en los extractos de todas las muestras es superior al inicial (pH 6,5) debido al efecto tamponador de las bentonitas presentes en las muestras. Asimismo se observa que a excepción del extracto C₂, el resto presentan un pH final muy similar. Además, la conductividad de los extractos aumenta como puede observarse, respecto al valor inicial (6,36 mS/cm). Se observa que los experimentos a 60°C presentan extractos con mayor conductividad que los realizados a temperatura ambiente. Si se comparan los resultados en función de la relación sólido/líquido (experimentos 1 frente a 2) se observa que hay mayor conductividad en los experimentos C₂ y C₂^T lo que indica que los extractos con relación sólido/líquido diluida presentan más especies en disolución que C₁ y C₁^T.

V.2.2.1.2. Caracterización del sólido

V.2.2.1.2.1. Mineralogía y superficie específica BET

La tabla 5.65 recopila los resultados de la mineralogía de las muestras de bentonita inicial y ensayadas con aguas de Archena, presentados en la figura 5.78. La tabla 5.66 recoge los resultados de la mineralogía de la fracción arcillosa, valores de FWHM y tamaño de cristalito de esmectita e illita para estos experimentos.

Tabla 5. 65. Mineralogía de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (%).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do
Inicial	91	3	3	3	Id	Id
C₁	92	3	2	3	Id	Id
C₁^T	91	4	2	2	Id	Id
C₂	91	3	3	3	Id	Id
C₂^T	91	4	2	2	Id	Id

Leyenda: F. Filosilicatos, Q. Cuarzo, Kf. Feldespato Potásico, Pl. Plagioclasa, Ca. Calcita, Do. Dolomita

Tabla 5. 66. Mineralogía de la fracción arcillosa de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (% 2θ, nm).

	Sm	Ill	K	FWHM Sm	FWHM Ill	Sche - Sm	Sche - Ill
Inicial	86	13	1	1,203	0,245	7	36
C₁	83	16	1	1,342	0,298	7	30
C₁^T	83	16	1	1,317	0,387	7	23
C₂	81	18	1	1,305	0,325	7	27
C₂^T	81	18	1	1,347	0,311	7	28

Leyenda: Sm. Esmectita, Ill. Illita, K. Caolinita, Sche. Tamaño de cristalito.

Se observan pocas variaciones en el porcentaje de filosilicatos) respecto al inicial (91%). El cuarzo apenas varía (3-4%) y los feldespatos tampoco presentan variaciones importantes (2-3%). Las diferencias entre ensayos tampoco son destacables. Se observa el desplazamiento de la reflexión 001 de la esmectita hacia ángulos más altos (12.5 Å) por entrada de sodio en el espacio interlamilar. El incremento en la intensidad de las reflexiones a 3,24-3,25 Å se interpreta por la presencia de sales

sódico-magnésicas como la bloedita ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) que presenta su máxima intensidad a 3,25Å.

La fracción arcillosa (figura 5.79) tampoco varía de manera significativa, ya que las diferencias entre los minerales medidos en los experimentos se engloban, al igual que en las variaciones de la mineralogía total, dentro del error asociado a la semicuantificación. El aumento del valor FWHM tanto de esmectita como de illita indica una menor agudeza de pico, y por tanto menor cristalinidad tras la experimentación. Este fenómeno es más acusado al trabajar con 60°C de temperatura y relación sólido/líquido concentrada. En cuanto al tamaño de cristalito, no hay variaciones de tamaño en la esmectita (7 nm), sin embargo se producen variaciones en la illita respecto al dominio inicial (36 nm) que justifican las diferencias en el valor del parámetro FWHM. La muestra con las condiciones de trabajo de 60°C y relación sólido/líquido alta es la que presenta el menor tamaño de cristalito (23 nm).

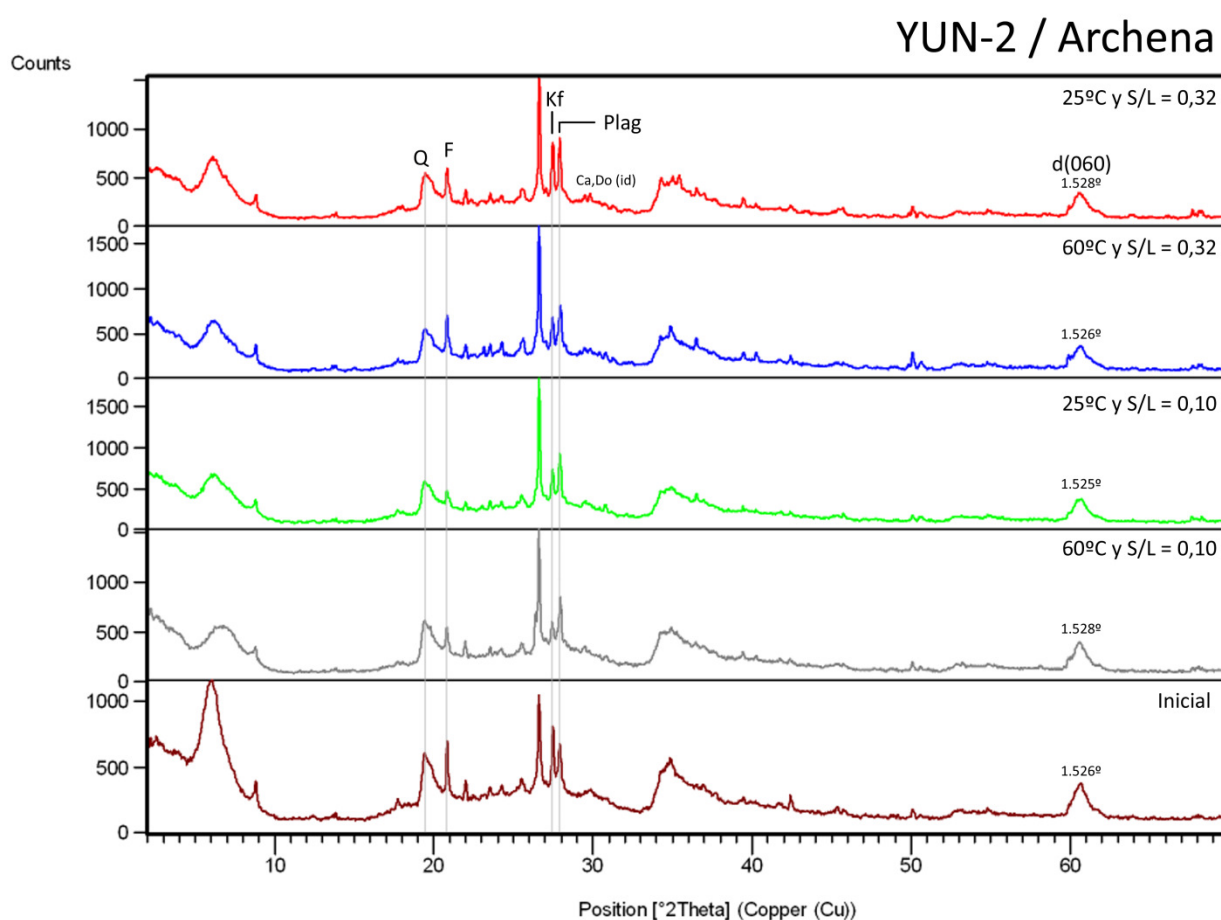


Figura 5. 78. Diagramas de difracción de rayos X de la bentonita YUN-2 con agua de Archena a diferente relación sólido / líquido y temperatura.

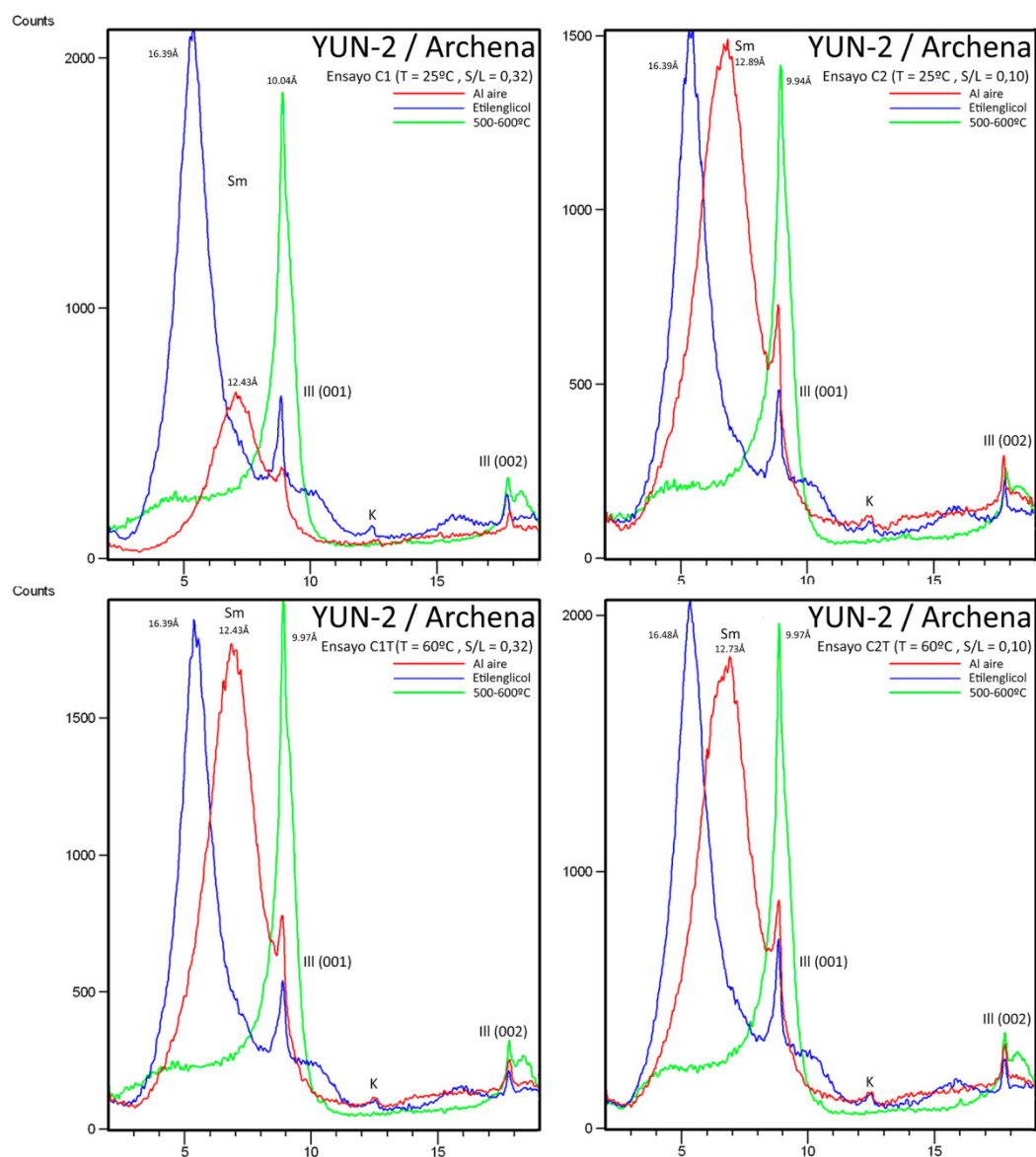


Figura 5. 79. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de YUN-2 con agua de Archena.

La tabla 5.67 recoge los resultados de superficie específica (en m^2/g) para la muestra inicial YUN-2 y para las muestras de bentonita ensayadas con agua de Archena a diferentes relaciones sólido/líquido y temperaturas.

Tabla 5. 67. Superficie específica BET (m^2/g) para la bentonita YUN-2 inicial y con agua de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura.

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$
Inicial	145
C_1	123
C_1^T	116
C_2	132
C_2^T	124

Estos resultados para las muestras ensayadas con agua de Archena son coherentes con los resultados de la mineralogía descrita. Se produce un descenso de la superficie específica en todos los experimentos, siendo más acusado en los experimentos a relación sólido/líquido concentrada ($C_1 = 123 \text{ m}^2/\text{g}$ y $C_1^T = 116 \text{ m}^2/\text{g}$) donde el porcentaje de esmectita es más bajo. Este descenso de superficie específica podría estar relacionado con la presencia de sales (bloedita) que, al precipitar en los poros del material, disminuyen la superficie específica (Casás et al. 2013).

V.2.2.1.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.68 recoge los resultados del análisis de elementos mayoritarios de la muestra de bentonita ensayada con el agua de Archena, a temperatura ambiente y a 60°C para dos relaciones sólido-líquido. La figura 5.80 recoge los resultados de la tabla 5.68.

Tabla 5. 68. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 ensayada con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura (en % w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	51,97	6,96	2,33	1,01	0,39	0,05	1,57	20,24	<0,05	0,63	14,80
C₁	53,48	7,31	2,21	1,15	0,42	0,05	1,87	18,51	0,04	0,96	14,00
C₁^T	53,85	7,52	2,20	1,20	0,46	0,05	1,96	17,89	0,05	1,02	13,80
C₂	51,70	7,09	2,32	1,11	0,39	0,05	1,54	20,04	0,03	0,92	14,81
C₂^T	51,70	6,85	2,30	1,20	0,39	0,05	1,57	20,04	0,04	1,27	14,59

Se observan variaciones poco significativas de SiO₂, Al₂O₃, K₂O y MgO en las muestras en función de la relación sólido/líquido empleada, relacionadas con la variación de ppc en los ensayos. Al comparar con el análisis de la muestra inicial tampoco se aprecian variaciones significativas, tan solo variaciones que pueden estar relacionadas con las diferencias de pérdida por calcinación. El empleo de temperatura no ha variado significativamente los resultados, salvo un ligero incremento en el contenido de Na₂O que podría estar en relación con la precipitación de alguna sal (bloedita) durante la experimentación.

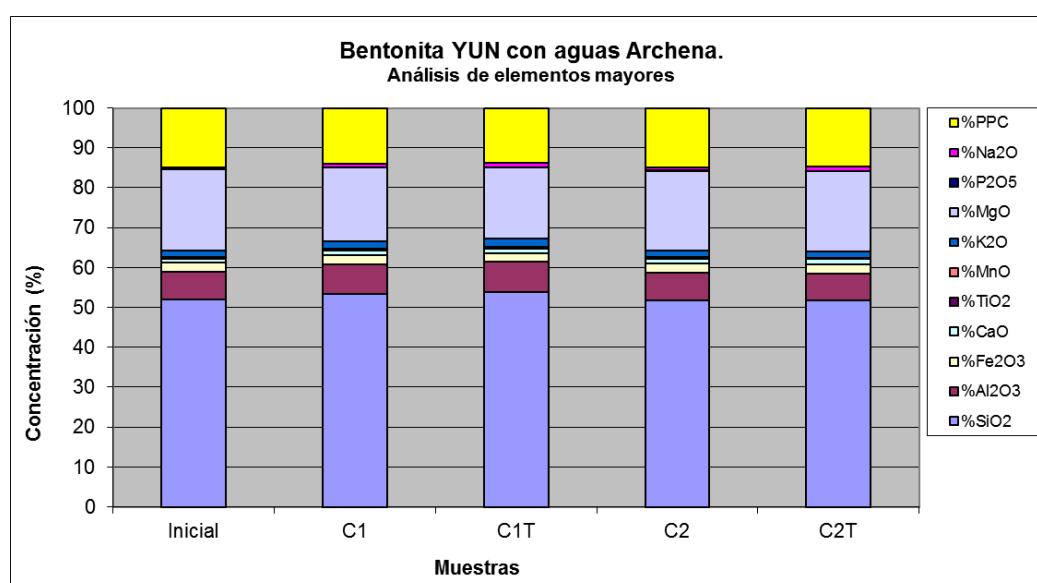


Figura 5. 80. Análisis de elementos mayores de la bentonita YUN-2 con agua de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura (% w/w).

V.2.2.1.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.69 muestra el contenido en elementos traza encontrado en las muestras de bentonita YUN-2 ensayadas con agua de Archena a diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura. La figura 5.81 recoge gráficamente los resultados obtenidos.

Tabla 5. 69. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial y la misma ensayada con agua de Archena para diferentes relaciones sólido/ líquido y temperatura (en µg/g).

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	43,00	17,00	6,00	<LD	8,00	46,00	20,00	<LD	<LD	148,00	16,00	2,30
C₁	39,20	14,20	6,30	<LD	9,60	44,30	16,90	<LD	<LD	168,30	19,30	<LD
C₁^T	39,40	14,40	6,10	<LD	6,90	42,70	16,10	<LD	<LD	187,30	19,40	<LD
C₂	40,30	14,90	4,80	<LD	7,20	46,20	19,60	<LD	<LD	143,80	16,20	<LD
C₂^T	39,00	13,50	5,50	<LD	9,00	45,30	18,50	<LD	<LD	144,20	15,70	<LD

Los ensayos con relación sólido/líquido diluida presentan una concentración ligeramente superior en Zn y As; en Cr, Co, Ni, V y U las variaciones entre ensayos no son significativas. Fijando la relación sólido/líquido no hay variaciones significativas entre experimentos a excepción de Ba, donde la concentración es ligeramente superior en los ensayos a temperatura de 60°C. De los elementos traza potencialmente tóxicos analizados, el As presenta mayor concentración en los ensayos a relación sólido/líquido diluida, que es similar a la inicial. La concentración de Ba y Pb apenas varía respecto de la inicial en la relación sólido/líquido diluido, mientras que en la concentrada aumenta. Con respecto a los elementos potencialmente tóxico/esenciales, el Cu presenta algunas fluctuaciones de concentración pero se sitúan muy cercanas a la inicial; el Zn presenta concentraciones similares a la inicial en la relación sólido/líquido diluida y ligeramente inferiores en la relación sólido/líquido concentrada.

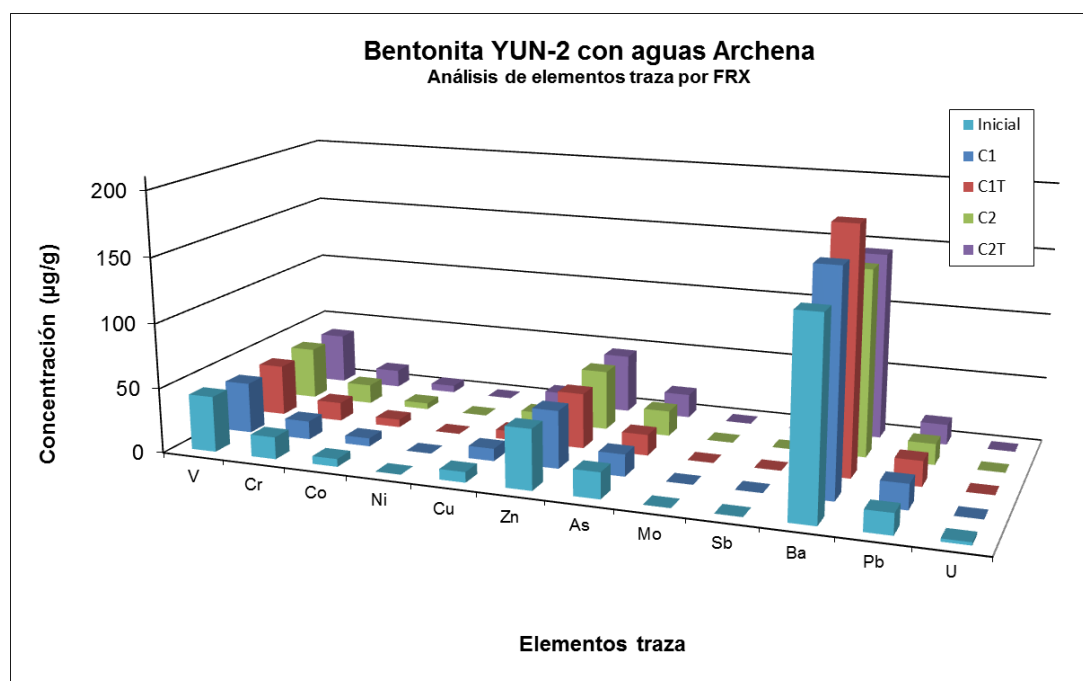


Figura 5. 81. Análisis de elementos traza de la bentonita YUN-2 con agua de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura (en µg/g).

V.2.2.2. YUN-2 / Carabaña

V.2.2.2.1. Caracterización de extractos

V.2.2.2.1.1. Composición química

La tabla 5.70 muestra los resultados del análisis químico de los extractos de la muestra de bentonita con agua de Carabaña a distinta relación sólido/líquido y temperatura de ensayo (experimentos BECA). La figura 5.82 recoge gráficamente las distintas concentraciones en función del ensayo.

Tabla 5. 70. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de bentonita con agua de Carabaña a distinta relación sólido/líquido y temperatura (en µg/L, a excepción del Na, en mg/L).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Inicial	36,40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C₁	627,00	13,80	<LD	82,70	<LD	<LD	<LD	<LD
C₁T	2004,00	19,50	<LD	128,00	<LD	<LD	<LD	<LD
C₂	420,00	18,10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C₂T	427,00	21,60	<LD	59,90	<LD	<LD	<LD	<LD

	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
Inicial	< 100	<LD	<LD	<LD	3,45	<LD	3,60	34484,00
C₁	<LD	23,20	<LD	<LD	150,00	<LD	25,50	57091,00
C₁T	<LD	27,20	<LD	<LD	213,00	<LD	61,40	56931,00
C₂	<LD	29,40	<LD	<LD	184,00	<LD	11,10	59531,00
C₂T	<LD	31,30	<LD	<LD	271,00	<LD	20,00	67107,00

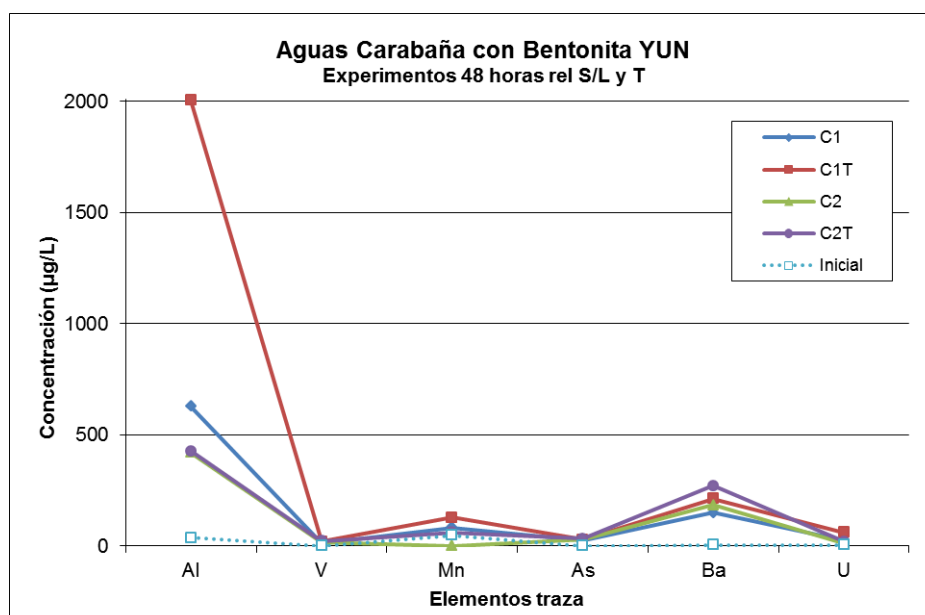


Figura 5. 82. Concentración de elementos traza en extractos de bentonita con agua de Carabaña (en µg/L).

Para los elementos, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb y Pb las concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección. Los elementos restantes (a excepción del Mn), es decir, Al, V, As, Ba y U, la concentración en los extractos es mayor que la concentración inicial lo que indica que se ha producido desplazamiento desde el sólido al extracto independientemente del tratamiento aplicado. El Mn presenta movilidad del sólido al líquido en los mismos términos, exceptuando el experimento con relación sólido/líquido diluida y temperatura ambiente (< LD).

V.2.2.2.1.2. Conductividad y pH

La tabla 5.71 muestra los resultados de conductividad y pH para los ensayos de bentonita YUN-2 con aguas de Carabaña.

Tabla 5. 71. Conductividades y pH de los extractos de bentonita YUN-2 con aguas de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.

	pH	Conductividad (mS/cm)
Inicial	8,3	69,00
C₁	7,9	74,00
C₁^T	8,0	76,70
C₂	8,1	80,50
C₂^T	7,9	99,20

En los ensayos con agua de Carabaña se observa que en todos los extractos, se produce un descenso en el pH, si se compara con el valor de las aguas originales (pH 8,3) lo que indica que en disolución hay menos especies OH⁻. Además se produce un aumento de la conductividad en todos los extractos ensayados si se comparan con la conductividad original de las aguas empleadas (69,00 mS/cm). Concretamente, se observa que las conductividades de los extractos de los experimentos con relación sólido/líquido diluida (C₂ y C₂^T) son mayores que los encontrados en los extractos con relación sólido/líquido concentrada (C₁ y C₁^T) lo que indica que hay más especies en disolución.

V.2.2.2.2. Caracterización del sólido

V.2.2.2.2.1. Mineralogía y superficie específica BET

La tabla 5.72 recopila los resultados de la mineralogía de las muestras de bentonita inicial y ensayadas con aguas de Carabaña. La figura 5.83 muestra los difractogramas de los ensayos. La tabla 5.73 recopila los resultados de la mineralogía de la fracción arcillosa, valores de FWHM y tamaño de cristalito de esmectita e illita para estos ensayos.

Como puede observarse en la tabla 5.72, la precipitación de thernardita (15-18%) y contenidos menores de bloedita, yeso y halita provoca un descenso de porcentaje en los filosilicatos. También contribuye a la variación de plagioclasas y/o feldespatos potásicos. Además, la entrada de sodio en el espacio interlamilar de la esmectita desplaza el pico 001 de ésta alrededor de 12,5Å.

Tabla 5. 72. Mineralogía de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do	Te	Y
Inicial	91	3	3	3	Id	Id		
C₁	78	3	1	3	Id	Id	15	
C₁^T	76	3	2	2	Id	Id	17	
C₂	75	3	2	2	Id		18	
C₂^T	75	2	3	3	Id	Id	17	Id

Leyenda: F. Filosilicatos, Q. Cuarzo, Kf. Feldespato Potásico, Pl. Plagioclasa, Ca. Calcita, Do. Dolomita, Te. Thernardita, Y. Yeso

Tabla 5. 73. Mineralogía de la fracción arcillosa de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (% 2θ, nm).

	Sm	Ill	K	FWHM Sm	FWHM Ill	Sche 2 Sm	Sche - Ill
Inicial	86	13	1	1,203	0,245	7	36
C₁	74	26	Id	1,292	0,236	7	37
C₁^T	78	22	Id	1,362	0,255	6	35
C₂	78	22	Id	1,116	0,250	8	35
C₂^T	78	22	Id	1,281	0,247	7	36

Leyenda: Sm. Esmectita, Ill. Illita, K. Caolinita, Sche. Tamaño de cristalito.

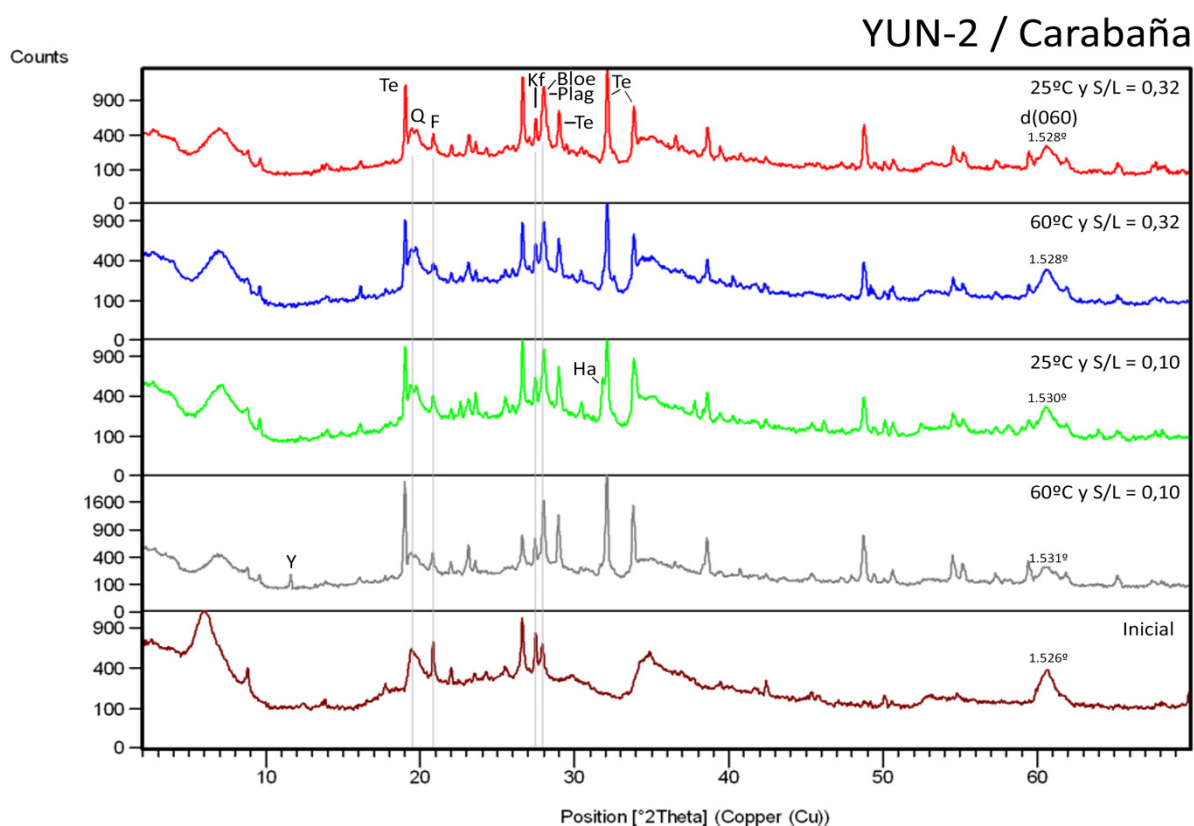


Figura 5. 83. Diagramas de difracción de rayos X de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido / líquido y temperatura.

La fracción arcillosa (figura 5.84) muestra variación con respecto a la inicial. Así en todos los experimentos se observa una disminución de esmectita e incremento de illita, aunque la proporción entre ambos tiende a mantenerse en los ensayos.

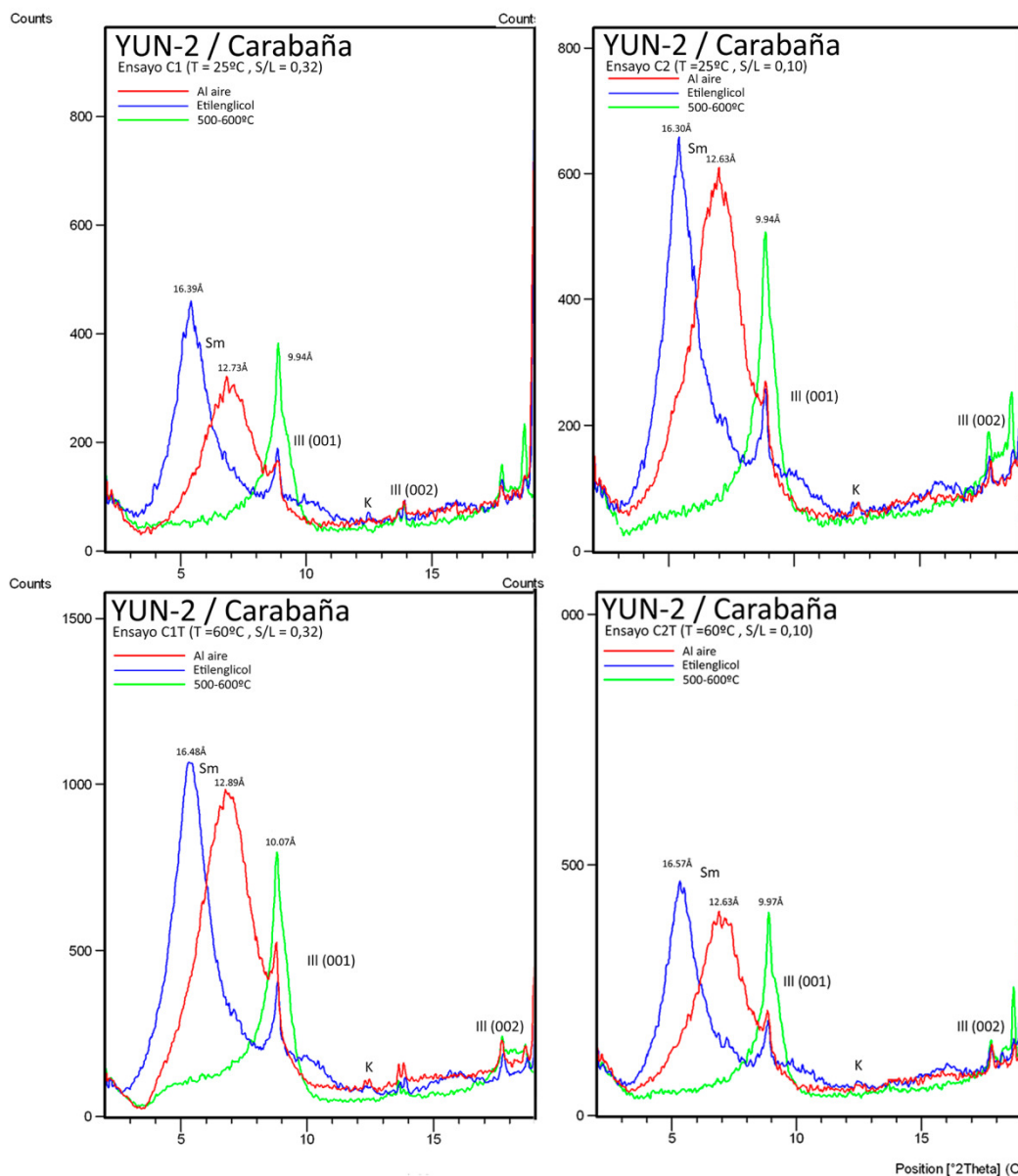


Figura 5. 84. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de YUN-2 con agua de Carabaña.

El FWHM de la esmectita inicial es de $1,203^{\circ}2\theta$, un valor que es inferior a todos los experimentos a excepción del experimento con relación sólido/líquido diluida y temperatura ambiente ($1,116^{\circ}2\theta$). En los experimentos, no parece haber una tendencia clara en función de una metodología de trabajo u otra, aunque puede extrapolarse que el empleo de 60°C de temperatura aumenta el valor de FWHM en comparación con muestras a temperatura ambiente, siempre en una misma relación sólido/líquido. El tamaño de cristalito de la esmectita apenas varía ± 1 nm (C_1^T , C_2) del valor inicial (7 nm). Sin embargo, el valor FWHM de la illita aumenta en todos los experimentos a

excepción del experimento a relación sólido/líquido alta y temperatura ambiente (0,236°2θ) si se compara con su valor inicial (0,245°2θ). La variación del valor FWHM es mínimo cuando se comparan los experimentos a relación sólido/líquido diluida ($\approx 0,003^\circ 2\theta$) mientras que en la relación concentrada la diferencia es de $0,019^\circ 2\theta$. No son valores muy dispares entre sí lo que indica poca variación en la cristalinidad de la illita. Además puede observarse que el tamaño de cristalito de la illita apenas varía 1 o 2 nm respecto al inicial (36 nm).

La tabla 5.74 recoge los resultados de superficie específica (en m^2/g) para la muestra inicial YUN-2 y para las muestras de bentonita ensayadas con agua de Carabaña a diferentes relaciones sólido/líquido y temperaturas.

Tabla 5. 74. Superficie específica BET (m^2/g) de la bentonita YUN-2 inicial y con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura.

S_{BET} (m^2/g)	
Inicial	145
C₁	63
C₁^T	77
C₂	80
C₂^T	71

La precipitación de sulfatos, principalmente thernardita (bloedita y yeso) y localmente halita, justifica un descenso muy acusado de la superficie específica si se compara con el valor inicial (145 m^2/g), tal y como se observa en la tabla 5.74. Este descenso afecta especialmente a la muestra con alta relación sólido/líquido y temperatura ambiente (63 m^2/g) ya que presenta un mayor porcentaje de sales. Sin embargo, la muestra con relación sólido /líquido diluida y misma temperatura presenta la superficie más alta de las ensayadas (80 m^2/g) ya que contiene menos cantidad de sales precipitadas.

V.2.2.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.75 recoge los resultados del análisis de elementos mayores de la muestra de bentonita ensayada con el agua de Carabaña, a temperatura ambiente y a 60°C para dos relaciones sólido/líquido. La figura 5.85 muestra gráficamente estos resultados.

Tabla 5. 75. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 ensayada con agua de Carabaña a distinta relación sólido/ líquido y temperatura (en w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	51,97	6,96	2,33	1,01	0,39	0,05	1,57	20,24	<0,05	0,63	14,80
C₁	37,64	4,95	1,60	0,91	0,30	0,04	1,23	13,24	0,03	12,7	27,36
C₁^T	39,46	5,20	1,81	0,95	0,30	0,04	1,15	15,25	0,03	9,96	25,85
C₂	38,18	4,89	1,70	1,00	0,29	0,04	1,08	14,34	0,02	11,6	26,86
C₂^T	35,18	4,44	1,79	1,28	0,27	0,04	0,98	13,3	0,02	14,35	28,35

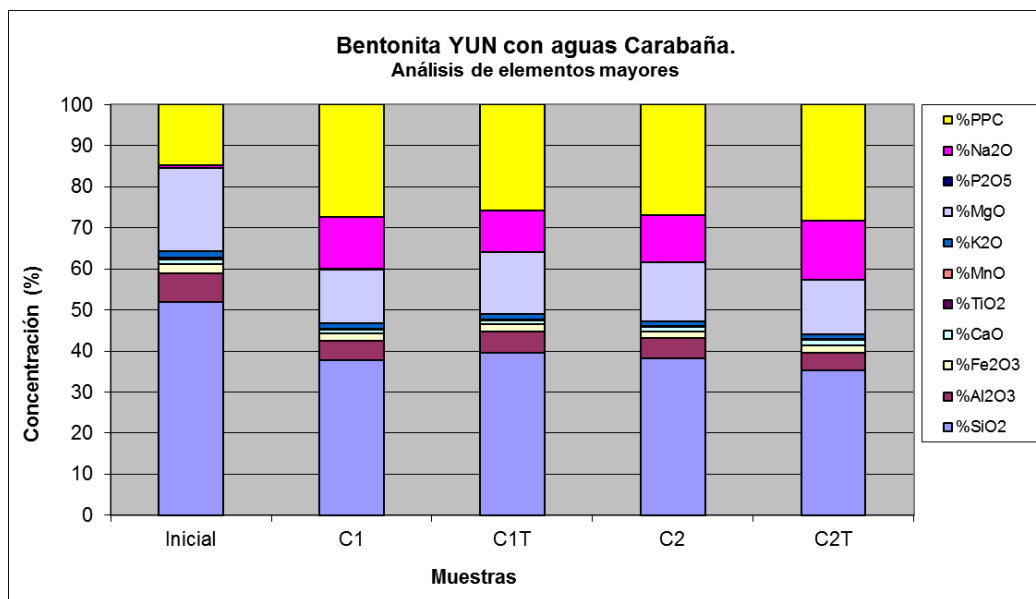


Figura 5. 85. Análisis de elementos mayores de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura (% w/w).

Lo más destacable es el aumento del contenido en Na_2O que llega a alcanzar el 14,35% en C_2^T modificando, así como el valor de ppc. Los porcentajes del resto de los elementos mayores con respecto a la muestra inicial. No hay variaciones significativas de concentración importantes entre experimentos de temperatura o entre relaciones sólido/líquido.

V.2.2.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.76 muestra el contenido en elementos traza encontrado en las muestras de bentonita YUN-2 ensayadas con agua de Carabaña a diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura. La figura 5.86 recoge los resultados obtenidos.

Tabla 5. 76. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial y la misma ensayada con agua de Carabaña para diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura (en $\mu\text{g/g}$).

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	43,00	17,00	6,00	<LD	8,00	46,00	20,00	<LD	<LD	148,00	16,00	2,30
C₁	28,60	8,20	<LD	<LD	4,80	31,40	12,70	<LD	<LD	116,20	11,70	<LD
C₁^T	30,20	9,70	4,00	<LD	6,30	35,40	14,80	<LD	<LD	109,10	11,80	<LD
C₂	29,00	7,90	3,30	<LD	<LD	33,80	11,60	<LD	<LD	104,60	10,10	<LD
C₂^T	24,20	6,30	3,60	<LD	3,80	29,80	13,60	<LD	<LD	84,70	10,30	<LD

Se produce un descenso acusado de la concentración de los elementos traza como consecuencia de la aparición de nuevas fases mineralógicas. Las variaciones entre experimentos están relacionadas con la mayor o menor precipitación de sales en cada uno de los experimentos.

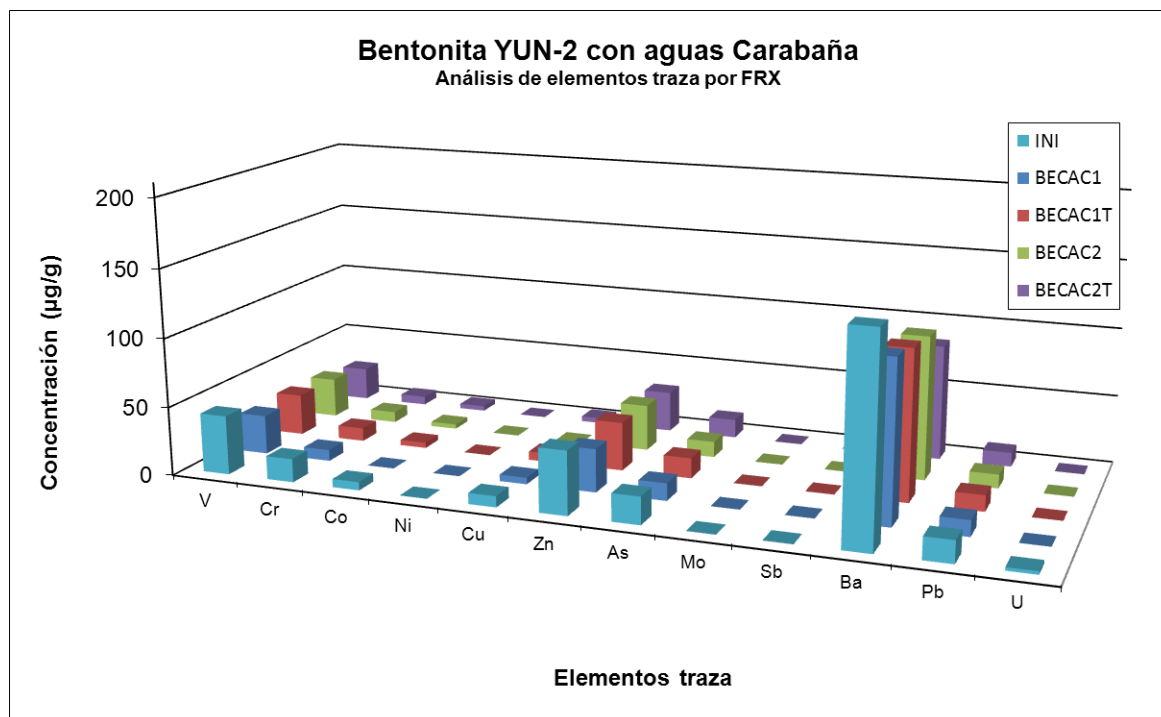


Figura 5. 86. Análisis de elementos traza de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura (en µg/g).

V.2.2.3. YUN-2 / Fuentes del Trampal

V.2.2.3.1. Caracterización de extractos

V.2.2.3.1.1. Composición química

La tabla 5.77 muestra los resultados del análisis químico de los extractos de la muestra de bentonita con agua de Fuentes del Trampal a distinta relación sólido/líquido y temperatura de ensayo. La figura 5.87 recoge gráficamente las distintas concentraciones en función del ensayo.

Tabla 5. 77. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de bentonita con agua de Fuentes del Trampal a distinta relación sólido/líquido y temperatura (en µg/L, a excepción del Na, en mg/L).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Inicial	69,80	<LD	0,50	624,00	5861,00	5,62	6,15	0,35
C₁	202,00	17,20	0,40	4,10	86,50	< LD	< LD	2,30
C₁^T	548,00	21,50	0,70	8,01	228,00	< LD	< LD	2,00
C₂	103,00	6,60	0,40	22,50	60,40	< LD	< LD	6,10
C₂^T	107,00	20,10	0,70	2,43	49,20	< LD	< LD	1,40

	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
Inicial	63,00	4,83	<0,1	<0,2	4,18	1,00	0,11	5,30
C₁	19,20	13,60	0,90	<0,2	21,50	< 0,2	2,20	46,00
C₁^T	8,60	17,60	1,00	0,20	25,50	0,40	1,30	36,00
C₂	30,90	31,50	15,60	<0,2	190,00	2,10	1,40	58,00
C₂^T	8,60	17,30	3,30	<0,2	46,10	1,50	8,60	56,00

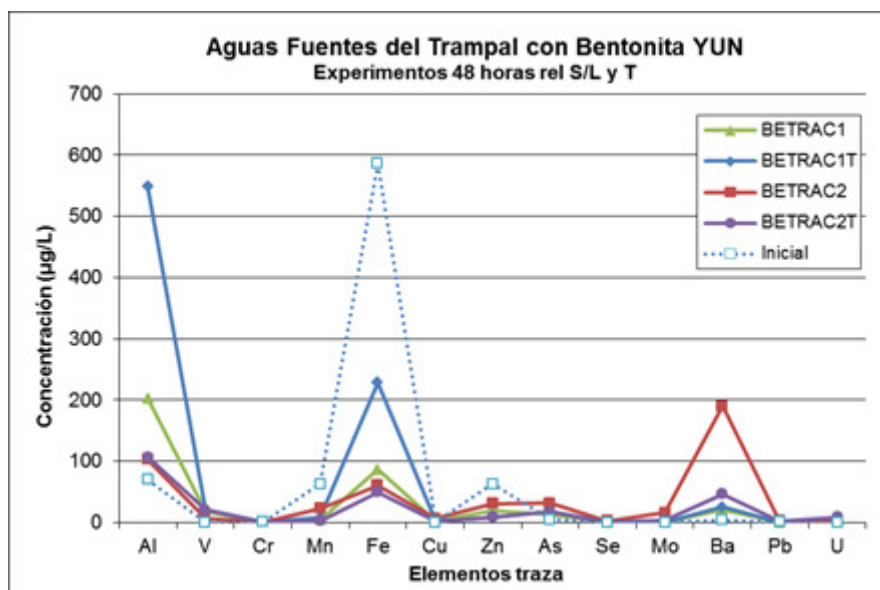


Figura 5. 87. Concentración de elementos traza en extractos de bentonita con agua de Fuentes del Trampal (en µg/L excepto Fe y Mn, en µg/L·10⁻¹).

La figura 5.87 muestra las distintas concentraciones en función del ensayo con aguas de Fuentes del Trampal y la bentonita. Se observa que para los elementos Al, V, Cu, As, Mo, Ba y U, independientemente del tratamiento, aumentan su concentración en el extracto, lo que indica que se movilizan desde el sólido. Sin embargo, el Mn, Fe y Zn independientemente del tratamiento, disminuyen su concentración lo que indica que se están reteniendo en el sólido por fenómenos de adsorción o de precipitación. En cuanto al Sb su concentración prácticamente no varía con respecto a la del agua inicial.

V.2.2.3.1.2. Conductividad y pH

La tabla 5.78 muestra los resultados de conductividad y pH para los ensayos de bentonita YUN-2 con aguas de Fuentes del Trampal. Se observa que todos los extractos presentan un pH superior al original (pH 6,29) destacando el hecho de que los extractos de los experimentos a temperatura ambiente presentan un pH ligeramente más alto que los experimentos a 60°C. Además si se compara la conductividad de los extractos, se observa un descenso muy acusado respecto a la conductividad inicial (2,36 mS/cm). Este fenómeno indica que el sólido ha removido iones del medio acuoso y/o se han producido precipitaciones. Sin embargo, comparando los valores de conductividad entre los extractos, la relación sólido/líquido más alta (C₁) presenta un valor más bajo que el encontrado en la relación sólido-líquido diluida (C₁) cuando la temperatura es ambiente, hecho que podría deberse a que una mayor presencia de sólido permite remover de las aguas mayor número de iones en disolución Abollino et al., 2008). Sin embargo, cuando la temperatura empleada es de 60°C, la tendencia se invierte y se observa que la conductividad es mayor en el caso de la relación sólido/líquido más diluida.

Tabla 5. 78. Conductividades y pH de los extractos de bentonita YUN-2 con aguas de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.

	pH	Conductividad (mS/cm)
Inicial	6,3	2,36
C₁	8,1	0,34
C₁^T	8,0	0,43
C₂	8,3	0,65
C₂^T	7,7	0,25

V.2.2.3.2. Caracterización del sólido

V.2.2.3.2.1. Mineralogía y superficie específica BET

La tabla 5.79 recopila los resultados de la mineralogía de las muestras de bentonita inicial y ensayadas con aguas de Fuentes del Trampal. La figura 5.88 recoge los difractogramas de los ensayos. La tabla 5.80 recopila los resultados de la mineralogía de la fracción arcillosa, valores de FWHM y tamaño de cristalito de esmectita e illita.

En la tabla 5.79 se observan variaciones mínimas en los filosilicatos que se enmarcan dentro del error inherente a la semicuantificación.

Tabla 5. 79. Mineralogía de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (%).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do
Inicial	91	3	3	3	Id	Id
C₁	89	4	3	3	1	Id
C₁^T	91	5	2	2	Id	Id
C₂	90	3	3	2	<1	Id
C₂^T	92	3	2	2	<1	Id

Leyenda: F. Filosilicatos, Q. Cuarzo, Kf. Feldespato Potásico, Pl. Plagioclasa, Ca. Calcita, Do. Dolomita.

Tabla 5. 80. Mineralogía de la fracción arcillosa de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (% 2θ, nm).

	Sm	Ill	K	FWHM Sm	FWHM Ill	Sche - Sm	Sche - Ill
Inicial	86	13	1	1,203	0,245	7	36
C₁	83	16	1	1,384	0,332	6	27
C₁^T	84	15	1	1,354	0,447	6	20
C₂	83	16	1	1,292	0,329	7	27
C₂^T	83	16	1	1,415	0,340	6	26

Leyenda: Sm. Esmectita, Ill. Illita, K. Caolinita, Sche. Tamaño de cristalito.

La mineralogía de la fracción arcilla (figura 5.89), recogida en la tabla 5.80 indica existen pocas variaciones de esmectita entre ensayos (83%-84%), siendo el ensayo con relación

sólido/líquido concentrada el de menor contenido. Al igual que la mineralogía total, los resultados se enmarcan dentro de error de la semicuantificación. El empleo de temperatura no parece influir en el contenido.

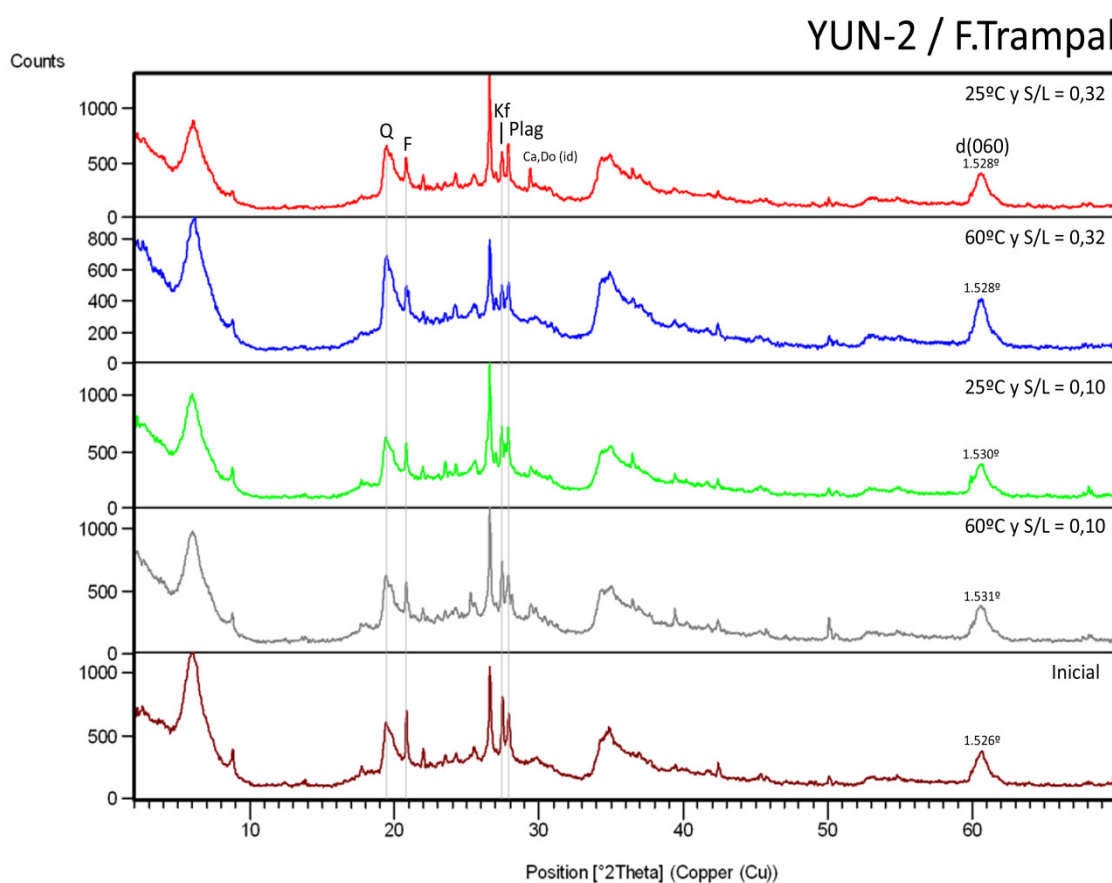


Figura 5. 88. Diagramas de difracción de rayos X de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido / líquido y temperatura.

El valor de FWHM de la esmectita aumenta en todos los experimentos, lo que indica menor agudeza y por tanto menor cristalinidad de la esmectita. No hay una variación importante entre los valores FWHM de los ensayos con relación sólido/líquido alta (C_1 y C_1^T) pero sí hay mayores diferencias al emplear una u otra temperatura en las muestras con relación diluida. El empleo de 60°C aumenta el valor de FWHM de la esmectita ($1,415^\circ 2\theta$) y por tanto, disminuye la cristalinidad de la misma. El tamaño de cristalito de la esmectita disminuye de 7 nm a 6 nm en todos los experimentos excepto el experimento C_2 , donde se mantiene a 7 nm. En cuanto a la illita el valor de FWHM aumenta en todos los ensayos lo que implica menor cristalinidad. Los valores más altos se han encontrado en los ensayos a 60°C ($C_1^T = 0,447^\circ 2\theta$; $C_2^T = 0,340^\circ 2\theta$). El tamaño de cristalito de la illita disminuye respecto del inicial (36 nm) y se mantiene entre 26-27 nm en todos los experimentos a excepción del experimento con relación sólido/líquido concentrada y 60°C donde su tamaño de cristalito es de 20 nm.

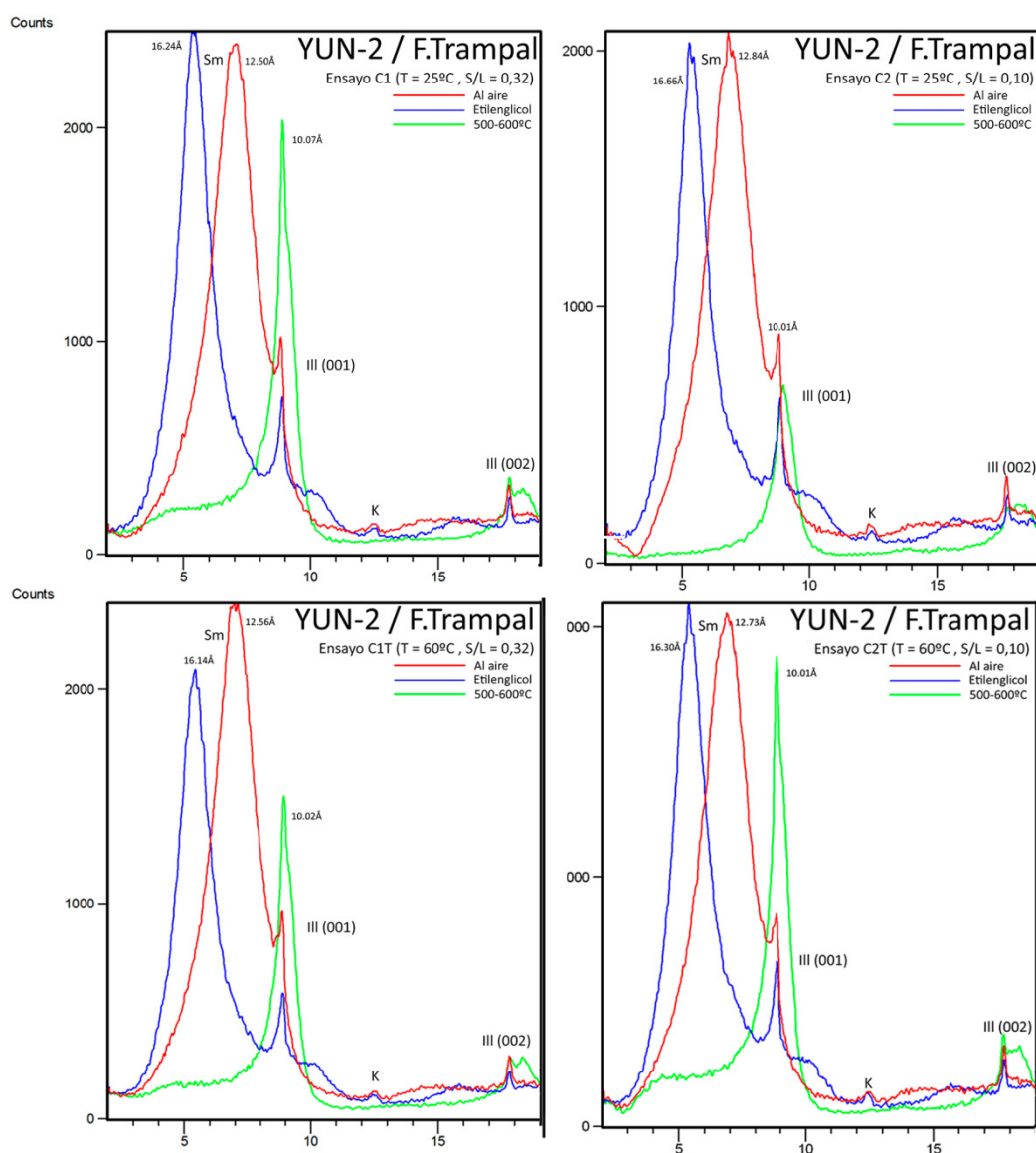


Figura 5. 89. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.

La tabla 5.81 recoge los resultados de superficie específica BET (en m^2/g) para la muestra inicial YUN-2 y para las muestras de bentonita ensayadas con agua de Fuentes del Trampal a diferentes relaciones sólido/líquido y temperaturas.

Tabla 5. 81. Superficie específica BET (m^2/g) de la bentonita YUN-2 inicial y con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura.

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$
Inicial	145
C_1	146
C_1^T	151
C_2	144
C_2^T	144

Los ensayos con agua de Fuentes del Trampal presentan superficies específicas muy similares a la inicial (145 m²/g). Los valores apenas varían a excepción del encontrado en la relación sólido/líquido concentrada y 60°C de temperatura (C₁^T) con una superficie específica de 151 m²/g, que podría relacionarse por una posible mejor distribución granulométrica y/o por un ligero mayor porcentaje de esmectita (84%).

V.2.2.3.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.82 recoge los resultados del análisis de elementos mayores de la muestra de bentonita ensayada con el agua de Fuentes del Trampal, a temperatura ambiente y a 60°C para dos relaciones sólido/líquido. La figura 5.90 muestra gráficamente estos resultados.

Tabla 5. 82. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 ensayada con agua de Fuentes del Trampal a distinta relación sólido/líquido y temperatura (en % w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	51,97	6,96	2,33	1,01	0,39	0,05	1,57	20,24	<0,05	0,63	14,80
C₁	51,56	6,90	2,31	0,99	0,39	0,05	1,55	19,98	<0,05	0,52	15,72
C₁^T	51,03	6,69	2,40	0,93	0,37	0,05	1,38	21,18	<0,05	0,42	15,52
C₂	52,01	6,95	2,33	1,00	0,39	0,05	1,54	20,33	<0,05	0,49	14,88
C₂^T	52,25	7,11	2,33	1,00	0,39	0,05	1,54	20,39	<0,05	0,49	14,42

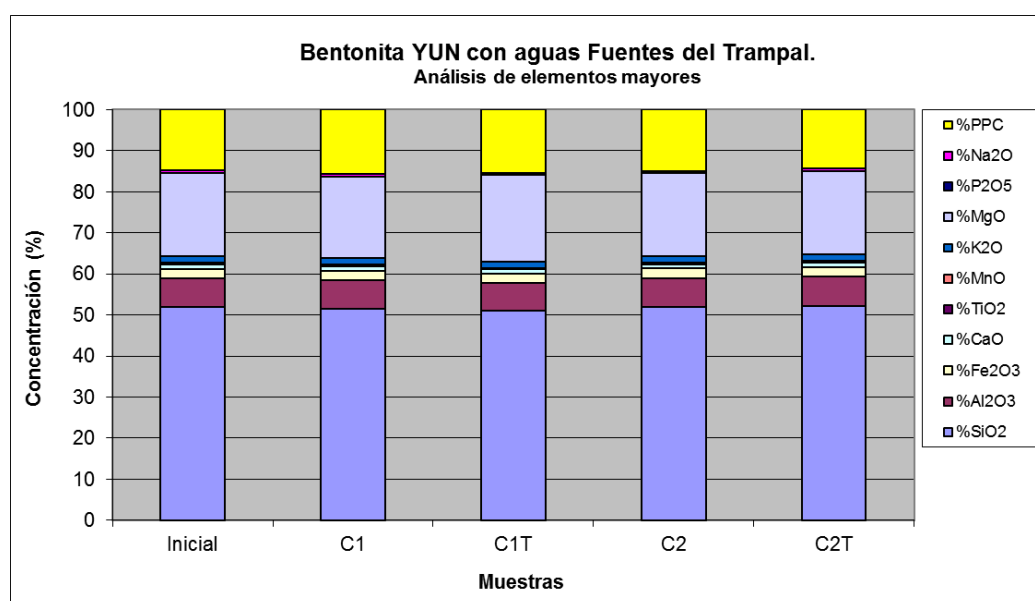


Figura 5. 90. Análisis de elementos mayores de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura (% w/w).

No se observan variaciones significativas en los elementos mayores, debido principalmente a la ausencia de otras fases minerales originadas durante la experimentación.

V.2.2.3.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.83 muestra el contenido en elementos trazas de las muestras de bentonita YUN-2 ensayadas con agua de Fuentes del Trampal a diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura. La figura 5.91 recoge los resultados obtenidos.

Tabla 5. 83. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial y ensayada con agua de Fuentes del Trampal para diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura (en µg/g).

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	43,00	17,00	6,00	<LD	8,00	46,00	20,00	<LD	<LD	148,00	16,00	2,30
C₁	41,20	14,80	5,40	<LD	10,20	47,40	19,30	<LD	<LD	148,70	15,80	<LD
C₁^T	42,20	14,60	5,90	<LD	6,50	49,50	21,30	<LD	<LD	130,50	13,90	<LD
C₂	38,50	13,60	6,90	<LD	7,70	47,20	21,40	<LD	<LD	149,50	16,10	<LD
C₂^T	39,10	13,40	6,10	<LD	10,00	47,00	19,70	<LD	<LD	148,90	15,50	<LD

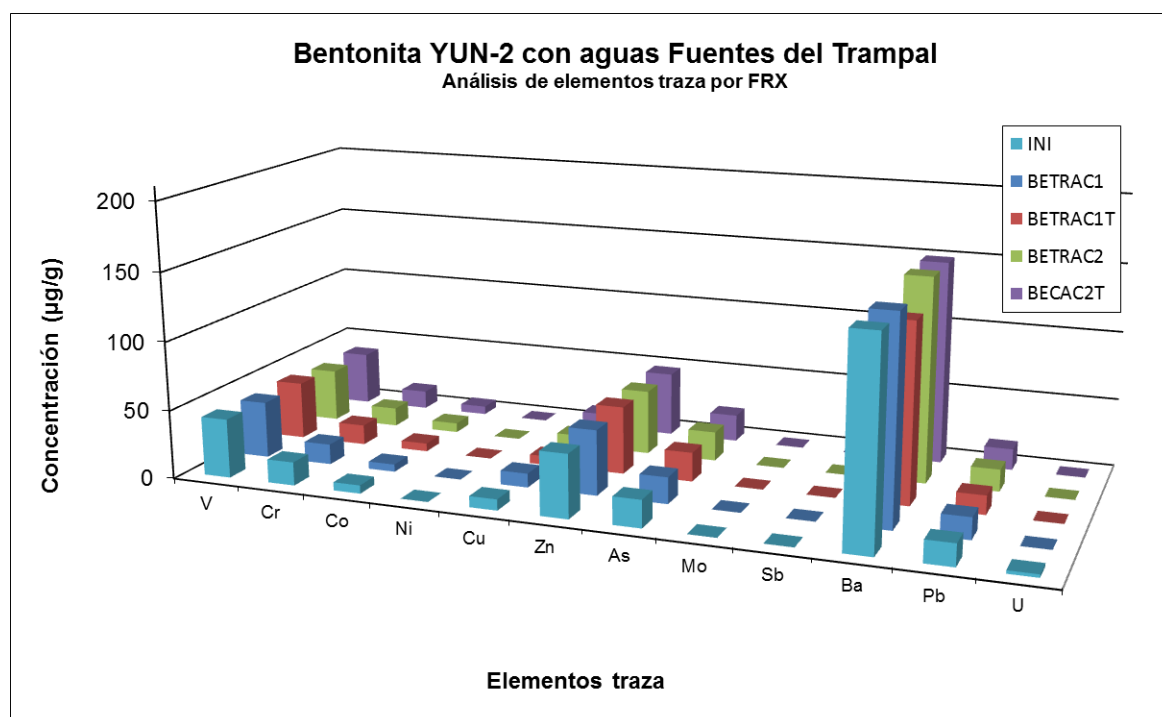


Figura 5. 91. Análisis de elementos traza de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura (en µg/g).

No se aprecian variaciones significativas en Cr, Co, As, Mo. De los elementos potencialmente tóxicos ensayados, se observan variaciones poco significativas de Ba respecto al contenido inicial donde los valores son algo mayores en la relación sólido/líquido diluida. De los elementos potencialmente tóxico/esenciales, V, Co y Cu presentan algunas variaciones pero poco significativas.

V.2.2.4. Comparación de valores máximos en extractos para los ensayos con la bentonita YUN-2

La tabla 5.84 recoge los valores de concentración máximos en los extractos en función del agua mineromedicinal empleada en los ensayos con bentonita YUN-2. Se observa que los mayores contenidos en Al, V, Mn y U se obtienen en los ensayos con aguas de Carabaña, mientras que Fe, Cu, As, Mo y Pb presentan las mayores concentraciones en los ensayos con aguas de Fuentes del Trampal. Tan solo Zn, Sb y Ba presentan la mayor concentración en aguas de Archena.

Tabla 5. 84. Concentraciones máximas de elementos traza en los extractos de los ensayos YUN-2 (µg/L).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
Archena	358,00	10,70	0,80	18,00	157,00	-	-	20,90	36,90	9,60
Carabaña	2004,00	21,60	-	128,00	-	-	-	-	-	31,30
F.Trampal	548,00	21,50	0,70	22,50	228,00	-	-	61,00	30,90	31,50

	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Archena	4,90	4,20	471,00	-	8,00
Carabaña	-	-	271,00	-	61,40
F.Trampal	15,60	0,20	190,00	2,10	8,60

V.2.3.Arcilla común CAR-2 / Aguas minerales

V.2.3.1. CAR-2 / Archena

V.2.3.1.1. Caracterización de extractos

V.2.3.1.1.1. Composición química

La tabla 5.85 muestra los resultados del análisis químico de los extractos de la muestra de arcilla común con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura de ensayo. La figura 5.92 muestra gráficamente las distintas concentraciones en función del ensayo.

Tabla 5. 85. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de arcilla común con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura (en µg/L, a excepción del Na, en mg/L).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Inicial	21,00	<LD	<LD	12,10	<LD	<LD	<LD	<LD
C₁	177,00	5,00	0,70	69,60	< LD	2,70	< LD	8,40
C₁^T	105,00	5,60	< LD	33,00	< LD	< LD	< LD	10,60
C₂	83,30	3,70	< LD	16,30	< LD	< LD	< LD	5,00
C₂^T	82,50	9,30	< LD	14,80	< LD	< LD	< LD	5,00

Tabla 5. 85. (continuación). Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de arcilla común con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura (en µg/L, a excepción del Na, en mg/L).

	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
Inicial	16,10	5,28	<LD	<LD	70,60	<LD	0,11	1021,00
C₁	26,70	27,80	11,40	<LD	126,00	5,10	8,00	1047,00
C₁^T	36,80	31,40	15,10	<LD	113,00	<LD	6,90	2416,00
C₂	32,60	21,90	3,50	<LD	92,90	<LD	5,30	1166,00
C₂^T	14,20	44,60	5,20	<LD	84,80	<LD	2,70	2738,00

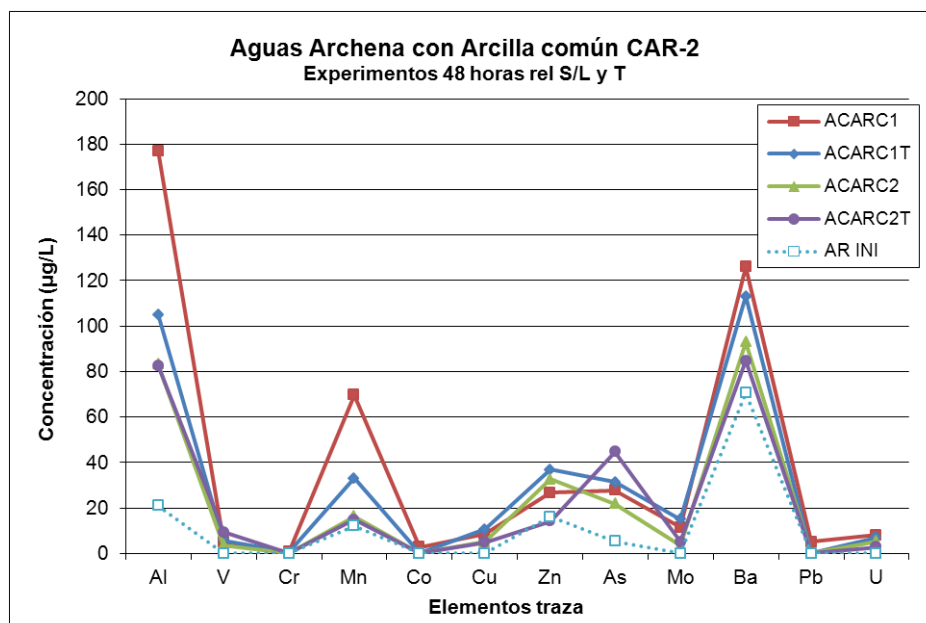


Figura 5. 92. Concentración de elementos traza en los extractos de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena (en µg/L).

Para los elementos Fe, Ni, Sb y Pb las concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección. El resto de elementos se movilizan, mayoritariamente en los experimentos con relación sólido/líquido concentrada, destacando altas concentraciones de Al, Ba y Mn en todos los ensayos. Algunos elementos traza como el Zn, presentan una concentración inferior a la inicial, lo que implica retención en el sólido (experimento C_2^T).

V.2.3.1.1.2. Conductividad y pH

La tabla 5.86 muestra los resultados de conductividad y pH para los ensayos de bentonita CAR-2 con aguas de Archena. El pH inicial del agua de Archena es de 6,5; puede observarse cómo el pH ha aumentado tras la experimentación en todos los casos.

El pH medido en los extractos no varía en exceso, si se comparan los resultados de los 4 experimentos, ya que la mayor variación se produce entre el extracto con relación sólido/líquido más alta y temperatura ambiente (C_1 , pH 7,8) y el extracto con relación sólido/líquido diluida y temperatura ambiente (C_2 , pH 7,9). En cuanto a las conductividades, todos los valores de conductividad medidos son mayores que la conductividad inicial de las aguas (6,36 mS/cm). Los extractos de los ensayos a 60°C de temperatura presentan las mayores conductividades. Además, las conductividades entre experimentos (para una misma temperatura) son muy similares ($C_1^T = 12,63$ mS/cm y $C_2^T = 12,89$ mS/cm; $C_1 = 6,92$ mS/cm y $C_2 = 6,66$ mS/cm). Por tanto, se puede interpretar que los experimentos a 60°C de temperatura presentan más iones en disolución lo que indica que la solubilidad de posibles precipitados ha aumentado con la temperatura (Gutiérrez Ríos, 1985; Petrucci, 2003).

Tabla 5. 86. Conductividades y pH de los extractos de arcilla común CAR-2 con aguas de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.

	pH	Conductividad (mS/cm)
Inicial	6,5	6,4
C₁	7,8	6,9
C₁^T	7,8	12,6
C₂	7,9	6,7
C₂^T	7,8	12,9

V.2.3.1.2. Caracterización del sólido

V.2.3.1.2.1. Mineralogía y superficie específica BET

La tabla 5.87 recopila los resultados de la mineralogía de la muestra de arcilla común CAR-2 inicial y de las muestras ensayadas con agua de Archena. La figura 5.93 recoge los difractogramas de los ensayos. La tabla 5.88 recopila los resultados de la mineralogía de la fracción arcillosa, valores de FWHM y tamaño de cristalito de illita para estos ensayos.

Tabla 5. 87. Mineralogía de la arcilla común CAR-2 inicial y experimentos de CAR-2 con agua de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (%).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do	Te	He
Inicial	73	11	<1	1	5	6		3
C₁	75	11	<1		3	3	Id	3
C₁^T	75	10	<1		3	4	1	3
C₂	75	10	<1		3	4	1	3
C₂^T	76	10	<1		3	3	1	3

Leyenda: F. Filosilicatos, Q. Cuarzo, Kf. Feldespato Potásico, Pl. Plagioclase, Ca. Calcita, Do. Dolomita, Te. Thernardita, He. Hematites

No se observan variaciones importantes en la mineralogía, ya que los valores calculados para la semicuantificación están sujetos al error asociado a la misma. De igual forma ocurre con el resto de minerales accesorios. Es destacable la presencia (id-1%) de thernardita resultado de la precipitación salina.

Tabla 5. 88. Mineralogía de la fracción arcillosa de la arcilla común CAR-2 inicial y experimentos de CAR-2 con agua de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (% 2θ, nm).

	Ill	K	FWHM Ill	Sche - Ill
Inicial	99	1	0,477	19
C₁	99	1	0,537	16
C₁^T	99	1	0,482	18
C₂	98	2	0,329	27
C₂^T	99	1	0,527	17

Leyenda: Ill. Illita, K. Caolinita, Sche. Tamaño de cristalito.

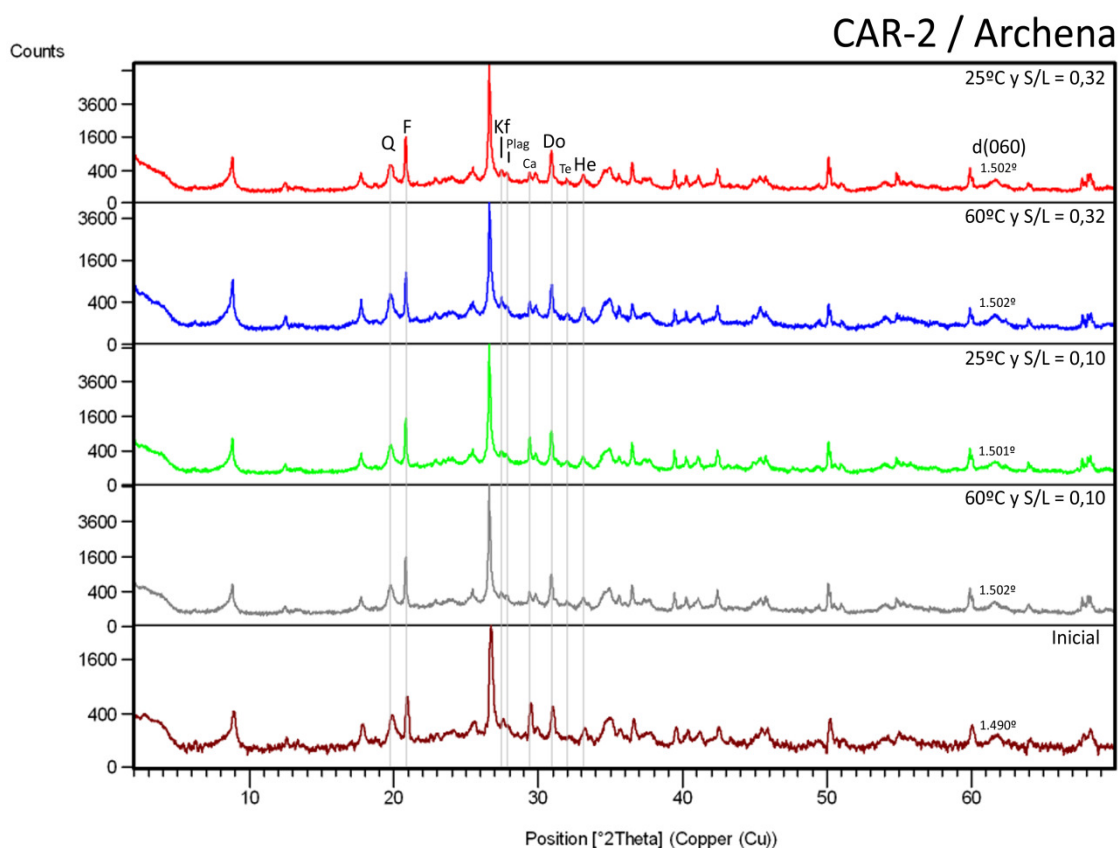


Figura 5. 93. Diagramas de difracción de rayos X de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena a diferente relación sólido / líquido y temperatura.

La fracción arcillosa (figura 5.94) prácticamente no varía respecto de la inicial. El contenido de illita se mantiene alrededor del 99%. La caolinita apenas varía en toda la experimentación (1%-2%). Los valores FWHM de la illita por lo general aumentan respecto al inicial (0,477°2 θ) a excepción del experimento con relación sólido/líquido diluida y temperatura ambiente (0,329°2 θ). En general por lo tanto la illita de los experimentos muestra menor cristalinidad siendo el experimento con relación sólido/líquido concentrada y temperatura ambiente el que menor cristalinidad presenta (0,537°2 θ). En cuanto al tamaño de cristalito de la illita, se produce el mayor aumento en el experimento con mayor cristalinidad (C_2 , 27 nm), mientras que el experimento con la illita menos cristalina (C_1) presenta el tamaño de cristalito más bajo (16 nm).

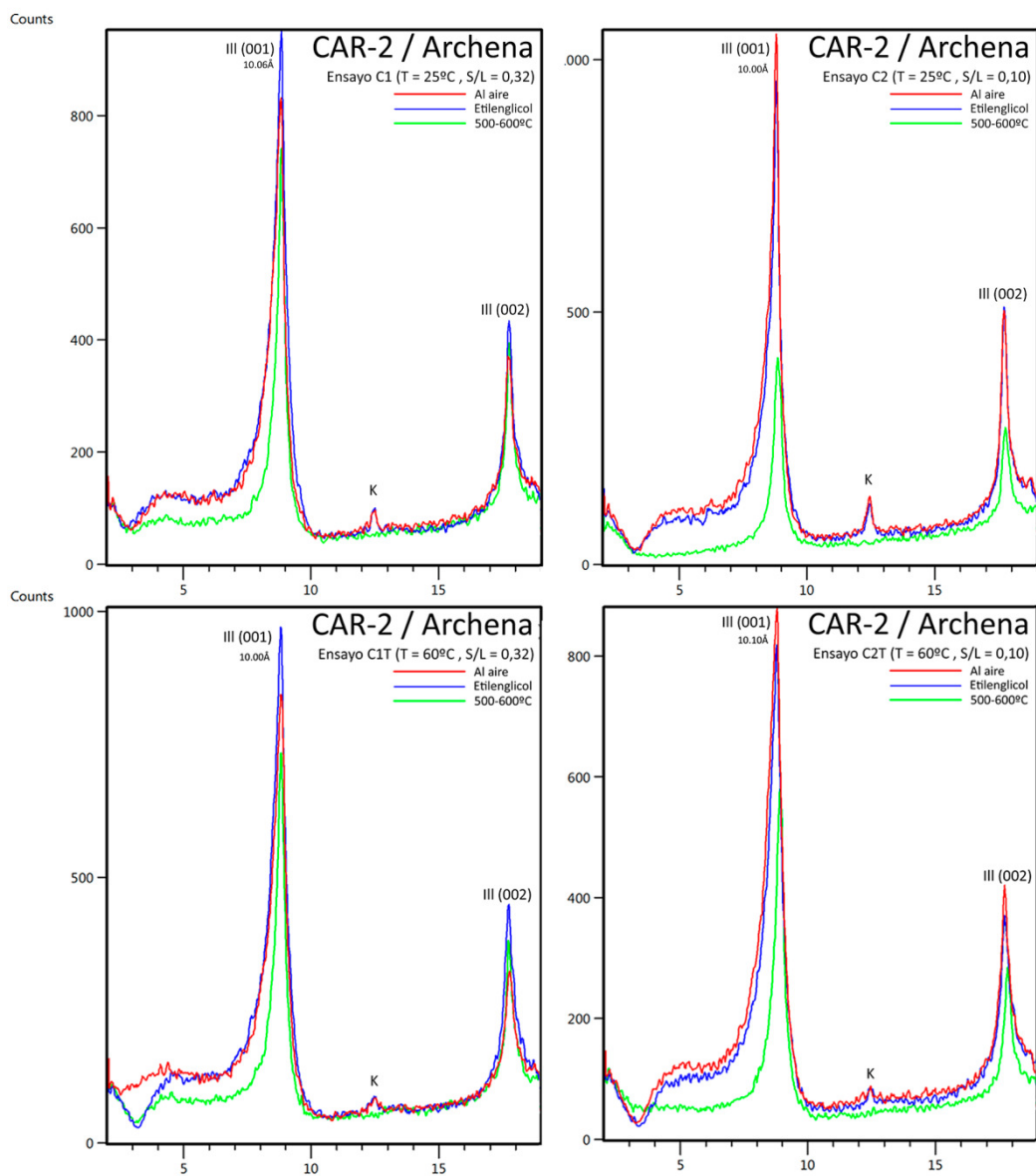


Figura 5. 94. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de CAR-2 con agua de Archena.

La tabla 5.89 recoge los resultados de superficie específica BET (en m^2/g) para la muestra inicial CAR-2 y para las muestras de arcilla común CAR-2 ensayadas con agua de Archena a diferentes relaciones sólido/líquido y temperaturas.

Tabla 5. 89. Superficie específica BET (m^2/g) para la arcilla común CAR-2 inicial con agua de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura.

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$
Inicial	47
C_1	45
C_1^T	51
C_2	46
C_2^T	41

Los resultados de superficie específica para las muestras de arcilla común ensayadas con agua de Archena presentan una superficie específica inferior a la inicial ($47 \text{ m}^2/\text{g}$) a excepción de la muestra ensayada con relación sólido/líquido concentrada y 60°C . Los resultados de superficie son similares empleando relaciones diluidas o concentradas a temperatura ambiente ($45\text{-}46 \text{ m}^2/\text{g}$).

V.2.3.1.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.90 recoge los resultados del análisis de elementos mayores de la muestra de la arcilla común CAR-2 ensayada con el agua de Archena, a temperatura ambiente y a 60°C para dos relaciones sólido/líquido (figura 5.95).

Tabla 5. 90. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 ensayada con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura (% w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	55,45	16,66	6,87	2,92	0,82	0,12	5,38	3,02	0,19	0,40	8,17
C₁	52,90	18,06	7,11	2,79	0,84	0,11	5,47	3,05	0,20	0,40	9,06
C₁^T	51,01	18,98	8,03	2,18	0,83	0,09	5,93	3,04	0,21	0,58	9,12
C₂	54,35	17,10	7,08	2,81	0,84	0,11	5,46	2,96	0,19	0,42	8,68
C₂^T	54,66	16,67	6,88	2,91	0,83	0,11	5,36	2,94	0,18	0,53	8,93

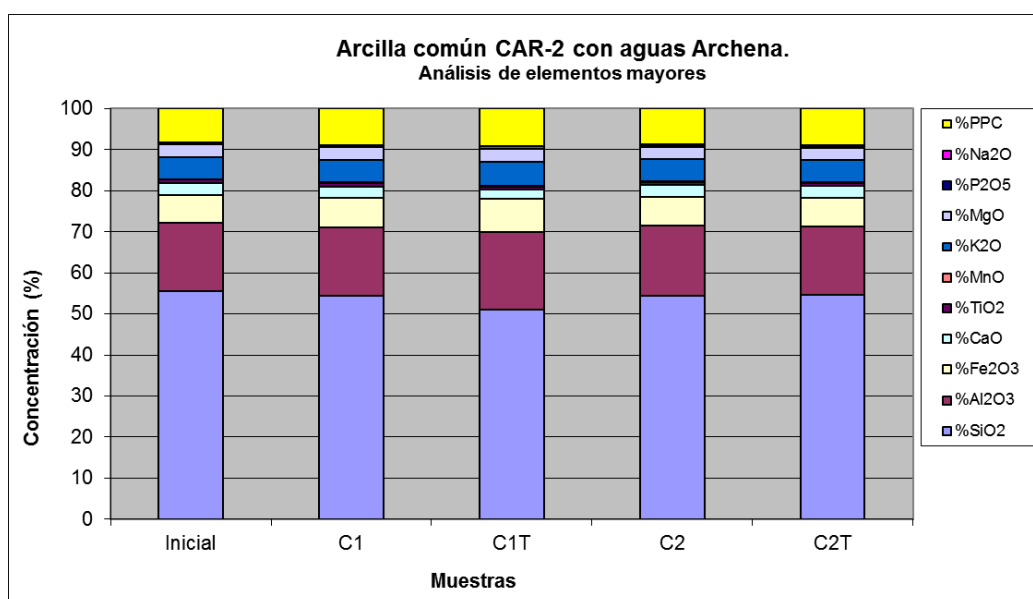


Figura 5. 95. Análisis de elementos mayores de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura (% w/w).

Se observan pequeñas variaciones respecto al contenido inicial, principalmente en SiO₂, Al₂O₃ y ppc, posiblemente debido a la presencia (en muy poca proporción) de precipitado de thernardita, que afecta principalmente al contenido de arcillas.

V.2.3.1.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.91 muestra el contenido de elementos traza encontrado en las muestras de la arcilla común CAR-2 ensayadas con agua de Archena a diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura. La figura 5.96 recoge gráficamente los resultados obtenidos.

Tabla 5. 91. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 inicial y la misma ensayada con agua de Archena para diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura (en µg/g).

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	116,00	117,00	14,00	49,00	40,00	53,00	20,00	1,00	<LD	542,00	12,00	2,50
C₁	118,70	111,40	13,80	34,50	36,60	53,90	18,30	<LD	<LD	534,50	12,80	<LD
C₁^T	122,20	115,80	13,20	40,00	39,40	60,40	23,00	<LD	<LD	511,10	12,80	<LD
C₂	105,40	103,20	9,20	37,50	42,30	52,60	19,00	<LD	<LD	535,80	12,20	<LD
C₂^T	100,50	101,70	9,50	29,70	30,70	50,90	18,90	<LD	<LD	532,60	12,20	<LD

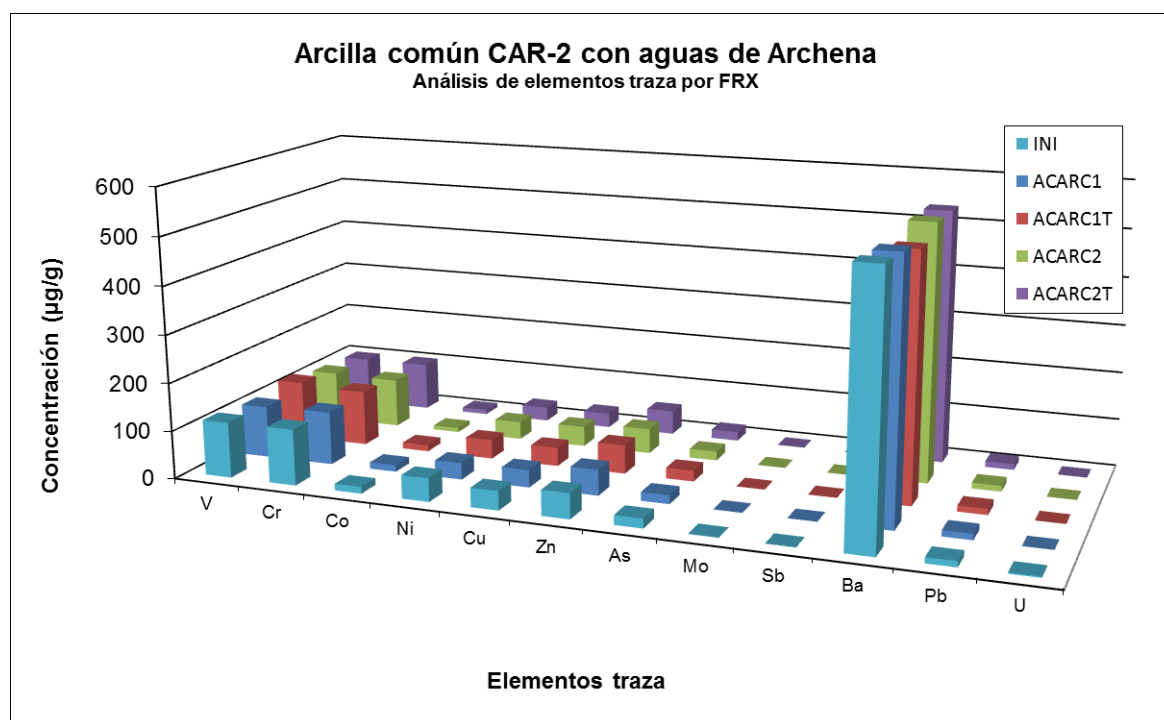


Figura 5. 96. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 con aguas de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura (en µg/g).

Se observan pequeñas diferencias con respecto al contenido inicial. El U, Pb y As permanecen aproximadamente como la concentración de inicio. Los elementos V y Zn presentan una concentración ligeramente mayor a la inicial en la relación sólido/líquido concentrada y ligeramente menor en la relación sólido/líquido diluida. Los elementos Ni, Co, Ba y Cr presentan un ligero descenso de concentración en ambas relaciones sólido/líquido pero es algo más acusado en la relación sólido/líquido diluida. El Cu presenta fluctuaciones con valores similares excepto en C₂^T. Se aprecian ligeras diferencias (poco significativas) al emplear temperatura en los elementos Zn, Cu, Cr, V, Ba y As, aumentando su contenido.

V.2.3.2. CAR-2 / Carabaña

V.2.3.2.1. Caracterización de extractos

V.2.3.2.1.1. Composición química

La tabla 5.92 muestra los resultados del análisis químico de los extractos de la muestra de arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña a distinta relación sólido/líquido y temperatura de

aplicación. La figura 5.97 muestra las distintas concentraciones de elementos traza analizados en función del ensayo con agua de Carabaña y arcilla común.

Tabla 5. 92. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de arcilla común con agua de Carabaña a distinta relación sólido/líquido y temperatura (en µg/L, a excepción del Na, en mg/L).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Inicial	36,40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C₁	294,00	9,50	< LD	119,00	< LD	< LD	< LD	< 20
C₁^T	301,00	24,90	< LD	152,00	< LD	< LD	< LD	< 20
C₂	113,00	11,60	< LD	81,10	< LD	< LD	< LD	22,9,00
C₂^T	202,00	27,00	< LD	< 50	< LD	< LD	< LD	< 20

	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
Inicial	< 100	<LD	< LD	< LD	3,40	< LD	3,60	34484,00
C₁	117,00	99,70	<LD	<LD	82,20	< LD	51,20	54439,00
C₁^T	< 100	237,00	24,00	< LD	66,60	< LD	46,50	66551,00
C₂	< 100	86,70	< LD	< LD	90,30	< LD	22,60	57000,00
C₂^T	< 100	153,00	< LD	< LD	107,00	< LD	27,20	68094,00

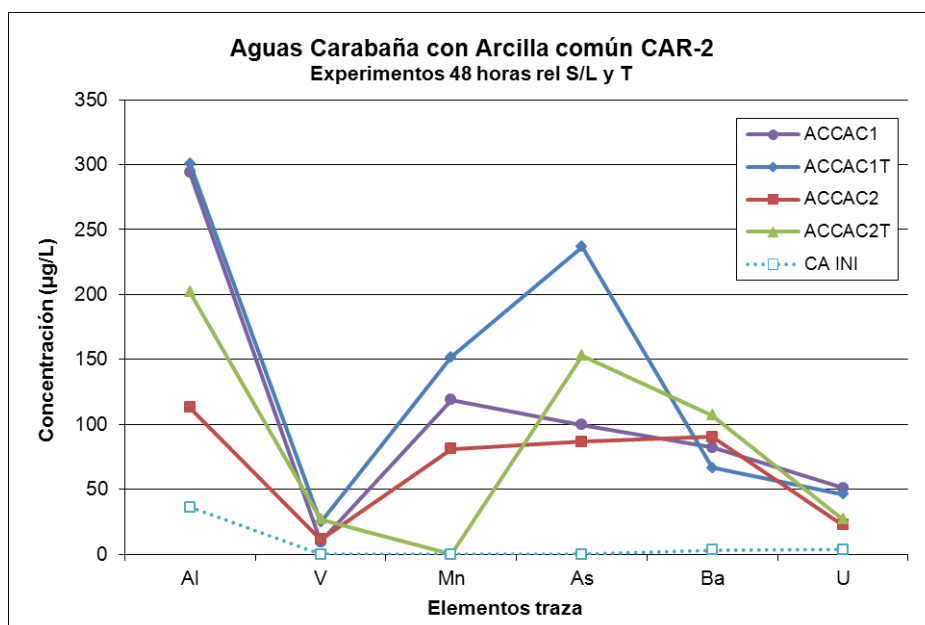


Figura 5. 97. Concentración de elementos traza en los extractos de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña (en µg/L).

Para los elementos Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Sb y Pb, las concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección. Los elementos Al, As, Na, Ba y U se movilizan al agua independientemente de la relación sólido/líquido o temperatura, mientras que Zn, Mo y Cu apenas varían. Destaca en los ensayos a mayor temperatura la elevada movilización de Al y As.

V.2.3.2.1.2. Conductividad y pH

La tabla 5.93 muestra los resultados de conductividad y pH para los ensayos de arcilla común CAR-2 con aguas de Carabaña. El pH inicial del agua (pH 8,3) es mayor que el encontrado tanto en la mezcla como en el extracto de todos los experimentos, lo que indica, inicialmente, un menor contenido de especies básicas o grupos hidroxilo en disolución. El pH de los experimentos a temperatura ambiente (en función de su relación sólido/líquido) es menor que el de los extractos a temperatura de 60°C y a igualdad de temperatura empleada, el pH del extracto a relación sólido-líquido más alta es mayor que a relación sólido-líquido diluida. En cuanto a las conductividades medidas, todos los ensayos presentan conductividades superiores a la inicial del agua (69,00 mS/cm) indicando mayor cantidad de especies en disolución (concentración). Además, se observa que los experimentos a 60°C presentan mayor conductividad que los experimentos a temperatura ambiente, indicando que la cantidad de especies iónicas en disolución es muy alta

Tabla 5. 93. Conductividades y pH de los extractos de arcilla común CAR-2 con aguas de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.

	pH	Conductividad (mS/cm)
Inicial	8,3	69,0
C₁	8,1	73,0
C₁^T	8,1	103,6
C₂	8,1	72,5
C₂^T	8,2	104,7

V.2.3.2.2. Caracterización del sólido

V.2.3.2.2.1. Mineralogía y superficie específica BET

La tabla 5.94 recopila los resultados de la mineralogía de la muestra de arcilla común inicial CAR-2 y de las muestras ensayadas con aguas de Carabaña. La figura 5.98 recoge los difractogramas de los ensayos y la figura 5.98 los diagramas de agregados orientados. La tabla 5.95 recoge los resultados de la mineralogía de la fracción arcillosa, valores de FWHM y tamaño de cristalito de illita para estos experimentos. En la mineralogía total se observan ligeras diferencias entre experimentos que estarían relacionadas con la presencia de precipitados salinos (thernardita).

Tabla 5. 94. Mineralogía de la arcilla común CAR-2 inicial y experimentos de CAR-2 con agua de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (%).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do	Te	Y	He
Inicial	73	11	1	1	5	6			3
C₁	67	11	3	1	4	7	5		2
C₁^T	64	10	3	3	3	7	8		2
C₂	67	10	1	1	5	8	5		3
C₂^T	67	10	1	1	5	6	8	Id	2

Leyenda: F. Filosilicatos, Q. Cuarzo, Kf. Feldespato Potásico, Pl. Plagioclasa, Ca. Calcita, Do. Dolomita, Te. Thernardita, Y. Yeso, He. Hematites

CAR-2 / Carabaña

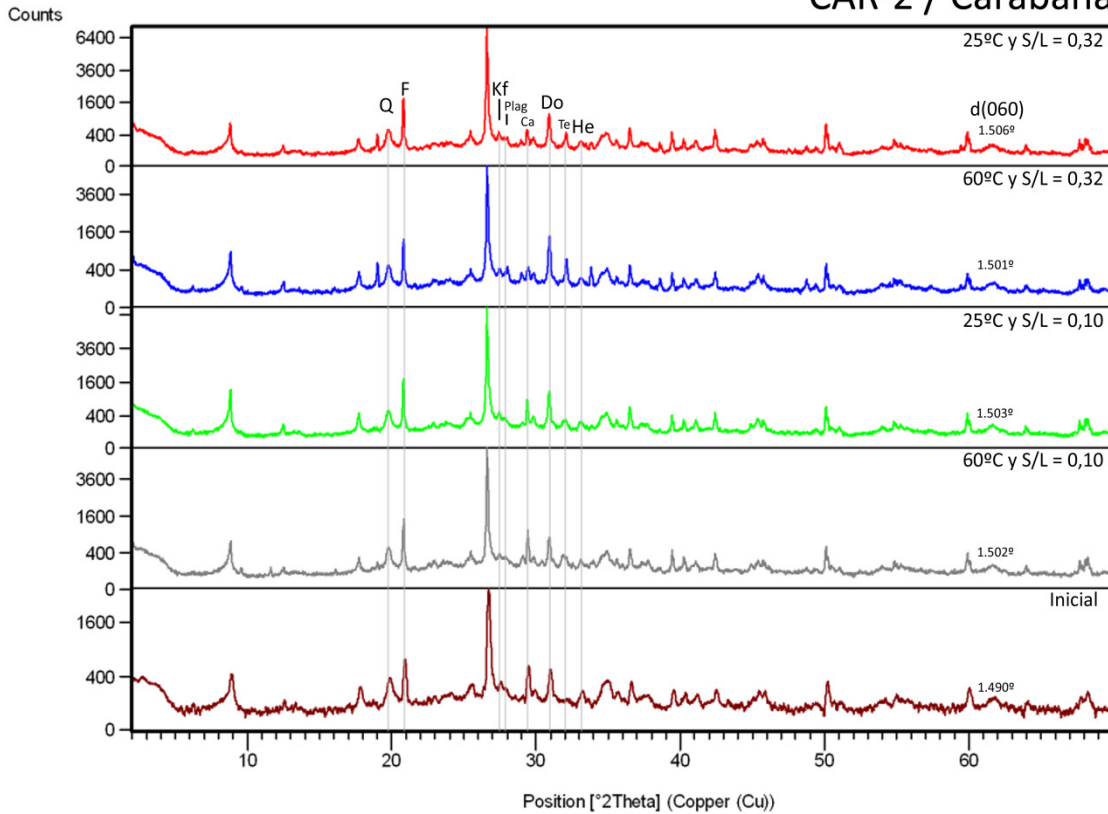


Figura 5. 98. Diagramas de difracción de rayos X de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido / líquido y temperatura.

Tabla 5. 95. Mineralogía de la fracción arcillosa de la arcilla común CAR-2 inicial y experimentos de CAR-2 con agua de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (% 2 θ , nm).

	Ill	K	FWHM Ill	Sche - Ill
Inicial	99	1	0,477	19
C₁	99	1	0,528	17
C₁^T	99	1	0,591	15
C₂	99	1	0,652	14
C₂^T	99	1	0,564	16

Leyenda: Ill. Illita, K. Caolinita, Sche. Tamaño de cristalito

En cuanto a la mineralogía de la fracción arcillosa (figura 5.99), no se producen variaciones ni del porcentaje de illita (99%) ni de caolinita (1%) en todas las muestras ensayadas. Los valores FWHM de la illita aumentan en todos los experimentos, indicando menor cristalinidad del mineral, hecho especialmente acusado al trabajar a temperatura ambiente y relación sólido/líquido diluida (0,652°2 θ). El tamaño de cristalito de la illita disminuye de la misma manera que aumenta el valor FWHM, pasando en algún ensayo de 19 nm a 14 nm.

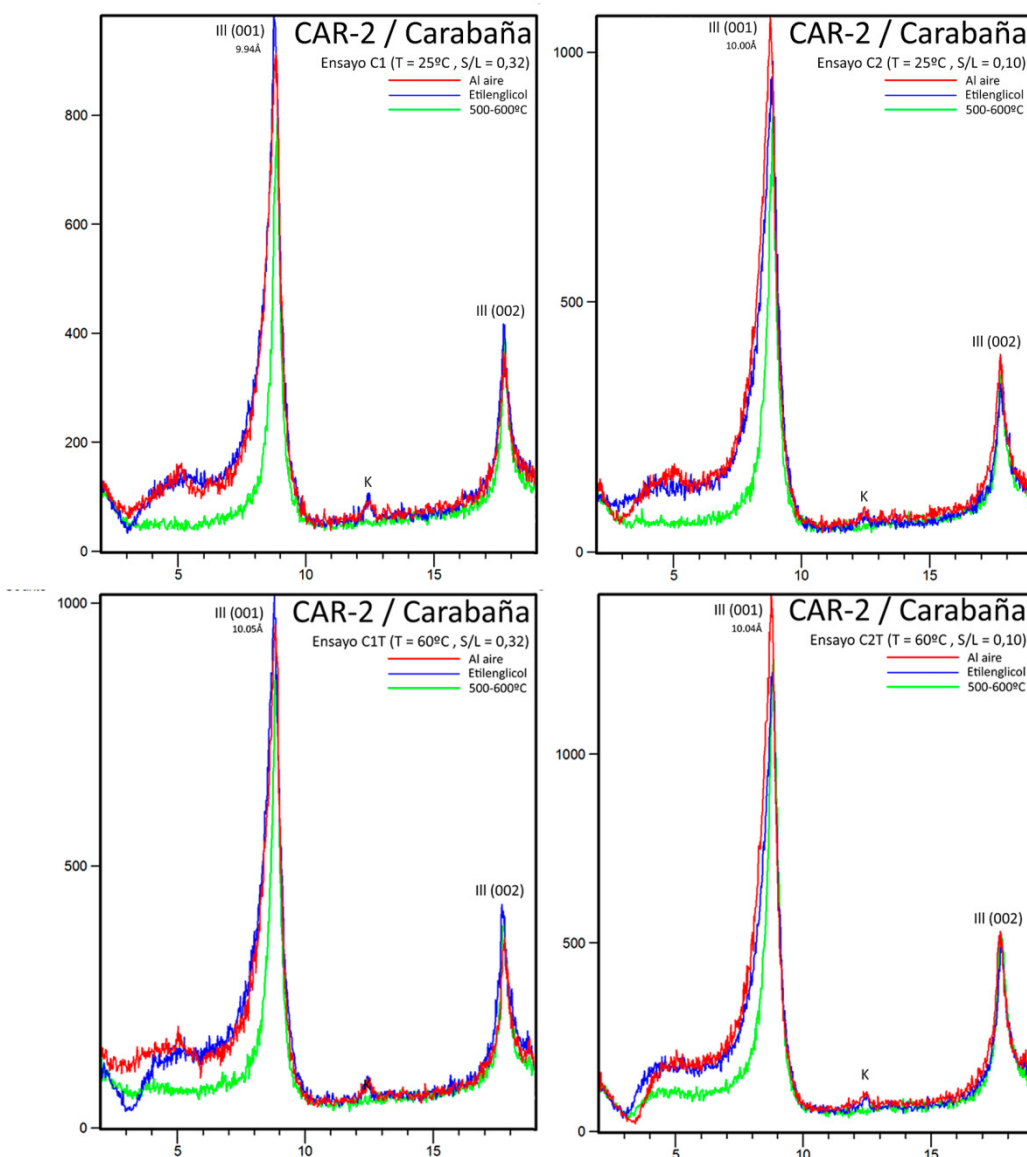


Figura 5. 99. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de CAR-2 con aguas de Carabaña.

La tabla 5.96 recoge los resultados de superficie específica BET (en m^2/g) para la muestra inicial CAR-2 y para las muestras de arcilla común CAR-2 ensayadas con agua de Carabaña a diferentes relaciones sólido/líquido y temperaturas.

Tabla 5. 96. Superficie específica BET (m^2/g) para la arcilla común CAR-2 inicial y con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura.

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$
Inicial	47
C_1	30
C_1^T	31
C_2	32
C_2^T	29

Los resultados de superficie específica indican que hay un descenso similar en todos los experimentos, como resultado de la precipitación de sales sulfatadas que provocan la obstrucción de los poros del material, haciéndolos inaccesibles.

V.2.3.2.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.97 recoge los resultados del análisis de elementos mayores para la muestra de arcilla común CAR-2 ensayada con el agua de Carabaña, a temperatura ambiente y a 60°C para dos relaciones sólido-líquido. La figura 5.100 recoge gráficamente los resultados de la tabla 5.94.

Tabla 5. 97. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 ensayada con agua de Carabaña y distinta relación sólido/ líquido y temperatura (en % w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	PPC
Inicial	55,45	16,66	6,87	2,92	0,82	0,12	5,38	3,02	0,19	0,40	8,17
C₁	52,48	15,17	6,29	2,84	0,81	0,11	4,92	2,81	0,18	3,23	11,16
C₁^T	45,88	15,80	6,61	2,31	0,72	0,09	4,92	2,88	0,17	7,06	13,56
C₂	50,59	15,08	6,25	2,70	0,77	0,10	4,84	2,68	0,17	4,79	12,03
C₂^T	47,83	14,14	5,91	3,20	0,74	0,09	4,55	2,63	0,16	7,82	12,93

En comparación con la concentración inicial, se produce un descenso de todos los elementos mayores en todos los ensayos, a excepción de la ppc y el Na₂O, que aumenta en todos, especialmente en los ensayos con temperatura. La presencia de precipitados de sales sulfatadas (principalmente thernardita) es la causa del aumento de la pérdida por calcinación, el incremento de sodio y el descenso del contenido del resto de elementos mayores.

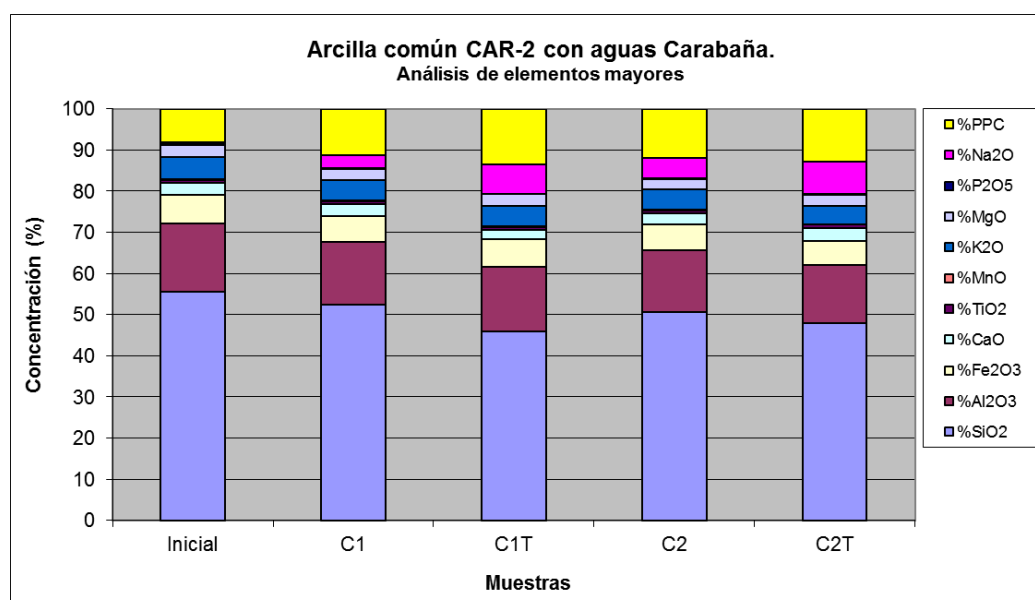


Figura 5. 100. Análisis de elementos mayores de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura (% w/w).

V.2.3.2.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.98 muestra el contenido en elementos traza encontrado en las muestras de la arcilla común CAR-2 ensayadas con agua de Carabaña a diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura. La figura 5.101 recoge gráficamente los resultados de la tabla 5.98.

Tabla 5. 98. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 inicial y la misma ensayada con agua de Carabaña para diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura (en µg/g).

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	116,00	117,00	14,00	49,00	40,00	53,00	20,00	1,00	<LD	542,00	12,00	2,50
C₁	94,90	93,90	11,80	27,20	31,50	48,20	17,40	<LD	<LD	496,50	10,50	<LD
C₁^T	93,90	88,80	8,30	31,70	36,00	47,30	18,40	<LD	<LD	417,90	10,60	<LD
C₂	96,30	94,70	12,00	26,80	33,70	46,20	19,50	<LD	<LD	504,60	10,90	<LD
C₂^T	91,40	88,30	10,10	28,20	34,00	44,00	13,50	<LD	<LD	460,60	8,60	<LD

Se observan descensos de concentración con respecto al contenido inicial en todos los elementos traza, relacionados con la precipitación de sales sulfatadas (principalmente thernardita). Los elementos Cr, Co, V y Ba presentan mayores descensos en los experimentos a 60°C, mientras que Ni y Cu presentan mayores descensos a temperatura ambiente. Las concentraciones de Pb y U son aproximadamente constantes en todos los ensayos y el As presenta concentraciones similares en todos los ensayos excepto en C₂T que es algo inferior.

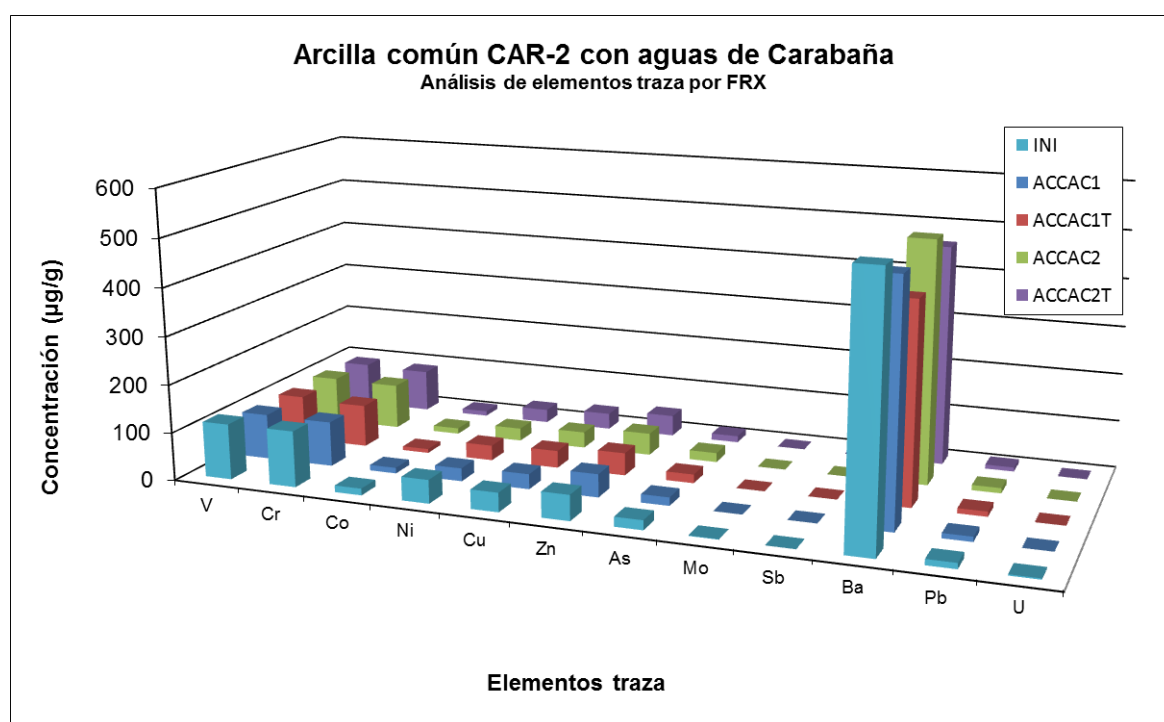


Figura 5. 101. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura (en µg/g).

V.2.3.3. CAR-2 / Fuentes del Trampal

V.2.3.3.1. Caracterización de extractos

V.2.3.3.1.1. Composición química

La tabla 5.99 muestra los resultados del análisis químico de los extractos de la muestra de arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a distinta relación sólido/líquido y temperatura de ensayo (experimentos ACTRA). La figura 5.102 muestra las distintas concentraciones en función del ensayo.

Tabla 5. 99. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de arcilla común con agua de Fuentes del Trampal a distinta relación sólido/líquido y temperatura (en $\mu\text{g/L}$, a excepción del Na, en mg/L).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Inicial	69,80	< 0,2	0,50	624,00	5861,00	5,60	6,10	0,30
C^1	151,00	7,20	0,40	8,10	58,60	0,10	1,20	5,10
C_1^T	256,00	9,40	0,50	5,50	114,00	0,20	1,00	3,10
C_2	705,00	6,10	0,90	9,20	296,00	0,10	2,90	6,80
C_2^T	289,00	9,90	0,40	6,60	108,00	0,10	0,90	2,40

	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U	Na
Inicial	63,00	4,80	<LD	<LD	4,20	1,00	0,10	5,30
C^1	22,60	35,70	13,20	0,30	142,00	2,60	3,80	29,00
C_1^T	12,90	41,90	11,40	<LD	197,00	0,60	1,20	20,00
C_2	21,90	28,30	3,60	0,20	196,00	2,30	2,40	21,00
C_2^T	9,60	42,50	3,60	<LD	271,00	0,60	1,20	18,00

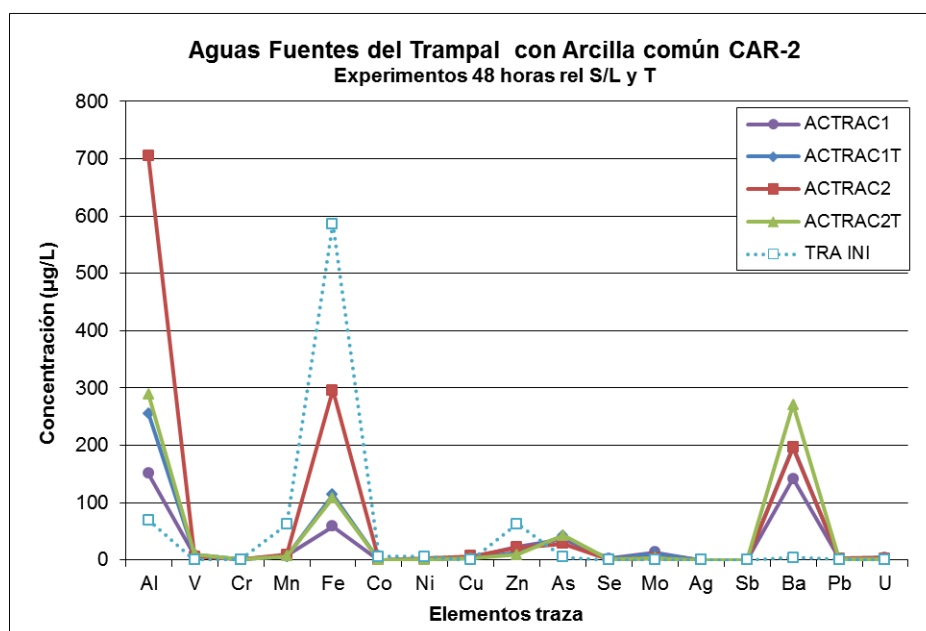


Figura 5. 102. Concentración de elementos traza en los extractos de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal (en $\mu\text{g/L}$, excepto Mn y Fe, en $\mu\text{g/L} \cdot 10^{-1}$).

Los elementos Al, V, As, Mo, Ba y U presentan concentraciones superiores a la inicial independientemente del tratamiento empleado (relación S/L y/o temperatura) indicando migración de elementos del sólido al líquido. El alto contenido en Fe y Mn inicial de las aguas, provoca una adsorción preferencial de estos en el sólido, desplazando a otros cationes y disminuyendo la concentración en los extractos. El Co, Ni y Zn, también se desplazan al sólido, aunque sus concentraciones son bajas.

V.2.3.3.1.2. Conductividad y pH

La tabla 5.100 muestra los resultados de conductividad y pH para los ensayos de arcilla común CAR-2 con aguas de Fuentes del Trampal. Se observa que el pH es superior al inicial de Fuentes del Trampal (pH 6,3). Aunque existen diferencias de valor, puede decirse que no hay variación entre el pH medido en el extracto a relación sólido/líquido alta y temperatura ambiente (C_1 , pH 8,0) y el equivalente a relación sólido/líquido diluida (C_2 , pH 8,1). Sin embargo, es algo menos sutil la diferencia si se comparan los experimentos a distintas relaciones sólido/líquido y 60°C puesto que el de relación diluida (C_2^T) presenta un pH menor (8,0). Finalmente la aplicación o no de temperatura provoca un aumento de pH como se observa sobre todo entre C_1 (pH 8,0) y C_1^T (pH 8,2) ya que en C_2 y C_2^T prácticamente el resultado es idéntico. En cuanto a la conductividad de la mezcla, los valores se sitúan por debajo de 402 $\mu\text{S}/\text{cm}$, siendo estos muy inferiores al inicial encontrado en esta agua (2,36 mS/cm). Este hecho se produce también si se compara con los extractos e implica que se ha producido captación de cationes del medio acuoso y/o fenómenos de precipitación. Concretamente, en la mezcla la conductividad es mayor en la relación sólido/líquido alta (C_1 y C_1^T) que en la relación sólido/líquido diluida (C_2 y C_2^T) y se ha observado también que la aplicación de la temperatura disminuye la conductividad de la mezcla en ambos casos. En cuanto a los extractos, se produce el mismo fenómeno que en la mezcla, observándose las mismas tendencias.

Tabla 5. 100. Conductividades y pH de los extractos de arcilla común CAR-2 con aguas de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.

	pH	Conductividad (mS/cm)
Inicial	6,3	2,4
C_1	8,0	0,4
C_1^T	8,2	0,3
C_2	8,1	0,3
C_2^T	8,0	0,2

V.2.3.3.2. Caracterización del sólido

V.2.3.3.2.1. Mineralogía y superficie específica BET

La tabla 5.101 recopila los resultados de la mineralogía de la muestra de arcilla común inicial y de las muestras ensayadas con aguas de Fuentes del Trampal. La figura 5.103 recoge los difractogramas del ensayo. La tabla 5.102 presenta los resultados de la mineralogía de la fracción arcillosa, valores de FWHM y tamaño de cristalito de illita para estos experimentos.

Tabla 5. 101. Mineralogía de la arcilla común CAR-2 inicial y en experimentos de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (%).

	F	Q	Kf	Pl	Ca	Do	Te	He
Inicial	73	11	1	1	5	6		3
C₁	73	11	<1	<1	5	6	Id	3
C₁^T	73	11	1	<1	5	6	Id	3
C₂	73	11	<1	<1	4	7	Id	3
C₂^T	73	11	<1	<1	5	6	Id	3

Leyenda: F. Filosilicatos, Q. Cuarzo, Kf. Feldespato Potásico, Pl. Plagioclasa, Ca. Calcita, Do. Dolomita, Te. Thernardita, He. Hematites

Tabla 5. 102. Mineralogía de la fracción arcillosa de la arcilla común CAR-2 inicial y experimentos de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura (% , 2θ , nm).

	III	K	FWHM III	Sche - III
Inicial	99	1	0,477	19
C₁	98	2	0,433	18
C₁^T	98	2	0,445	20
C₂	99	1	0,445	16
C₂^T	99	1	0,285	31

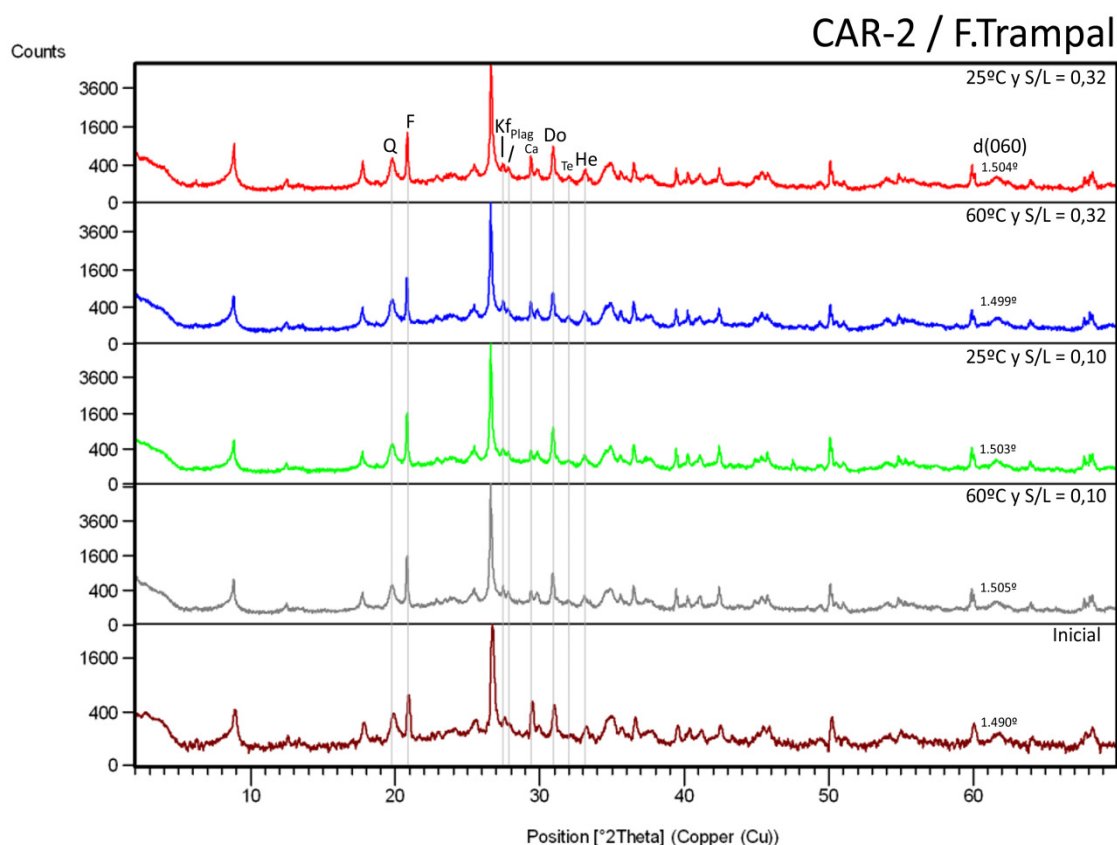


Figura 5. 103. Diagramas de difracción de rayos X de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido / líquido y temperatura.

En la mineralogía total no se observan variaciones del porcentaje de filosilicatos (73%) ni de minerales accesorios, en indicios thernardita. En la fracción arcillosa (figura 5.104), principalmente se

producen variaciones en el porcentaje de illita, que disminuye principalmente en los ensayos con relación sólido/líquido alta (98%), lo que provoca un aumento del porcentaje de caolinita (2%). Los resultados están sujetos al error implícito de la técnica de semicuantificación. Los valores de FWHM de la illita indican un ligero incremento de cristalinidad en todos los ensayos, más acusada en la muestra C_2^T que alcanza un FWHM de 0,285° y en consecuencia el mayor tamaño de cristalito (31 nm).

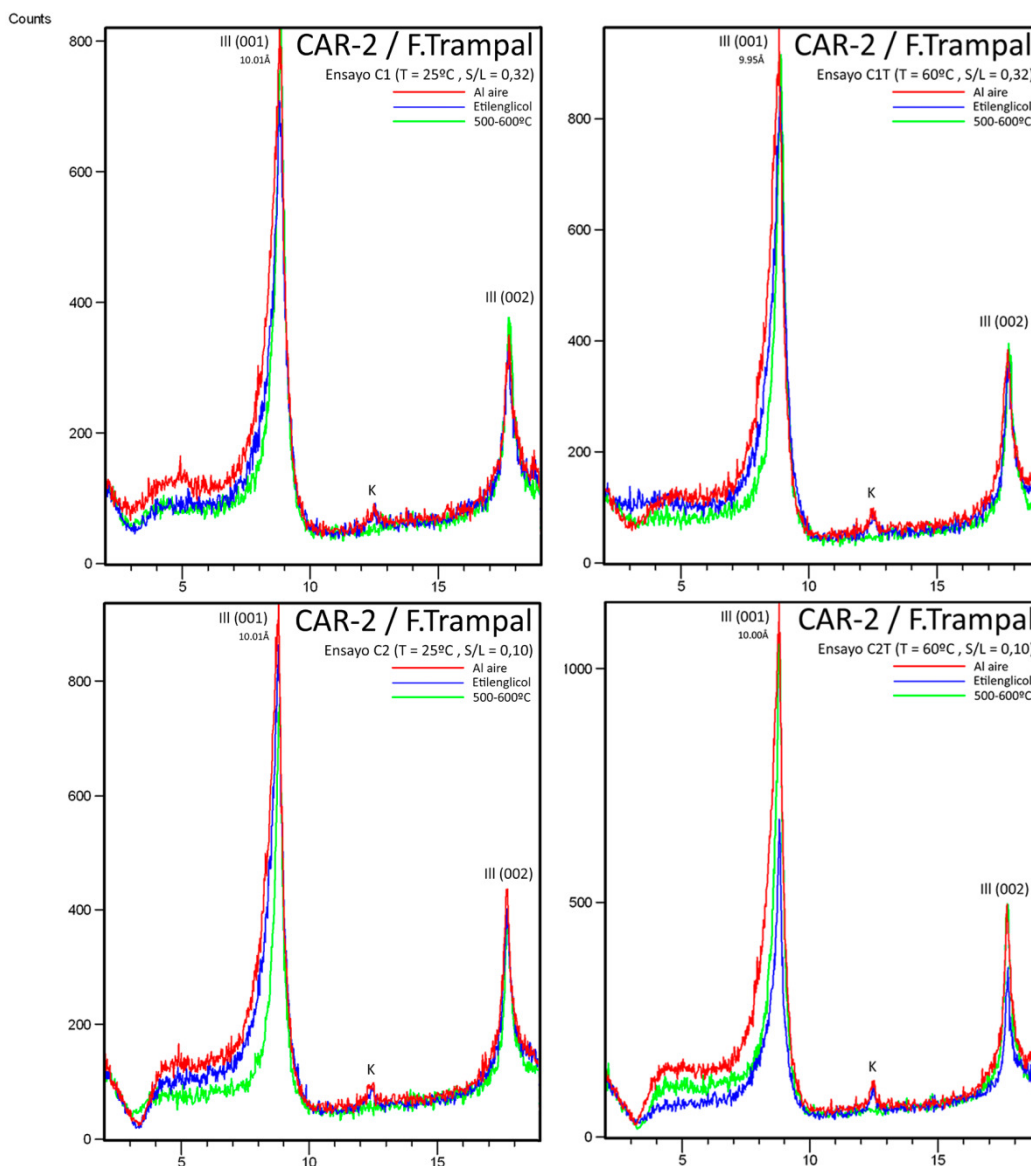


Figura 5. 104. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.

La tabla 5.103 recoge los resultados de superficie específica BET (en m^2/g) para la muestra inicial CAR-2 y para las muestras de arcilla común CAR-2 ensayadas con agua de Fuentes del Trampal a diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura.

Tabla 5. 103. Superficie específica BET (m^2/g) para bentonita CAR-2 inicial y con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura.

S_{BET} (m^2/g)	
<i>Inicial</i>	47
C_1	46
C_1^T	47
C_2	47
C_2^T	48

Los resultados de superficie específica BET en los ensayos de arcilla común con agua de Fuentes del Trampal apenas presentan cambios solo un ligero incremento en el ensayo con relación sólido/líquido diluido y con temperatura (C_2^T).

V.2.3.3.2.2. Análisis de elementos mayores

La tabla 5.104 recoge los resultados del análisis de elementos mayores para la muestra de arcilla común CAR-2 ensayada con el agua de Fuentes del Trampal, a temperatura ambiente y a 60°C para dos relaciones sólido/líquido. La figura 5.105 recoge gráficamente estos resultados.

Tabla 5. 104. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 ensayada con agua de Fuentes del Trampal y distinta relación sólido/líquido y temperatura (% w/w).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	MnO	K_2O	MgO	P_2O_5	Na_2O	PPC
<i>Inicial</i>	55,45	16,66	6,87	2,92	0,82	0,12	5,38	3,02	0,19	0,40	8,17
C_1	52,77	18,45	7,84	2,34	0,80	0,10	5,74	3,03	0,20	0,25	8,48
C_1^T	51,75	19,18	8,20	2,10	0,80	0,10	6,00	2,92	0,21	0,25	8,49
C_2	55,25	16,76	6,94	2,80	0,84	0,11	5,40	2,97	0,19	0,25	8,49
C_2^T	54,75	17,01	7,09	2,78	0,85	0,11	5,45	2,98	0,19	0,25	8,54

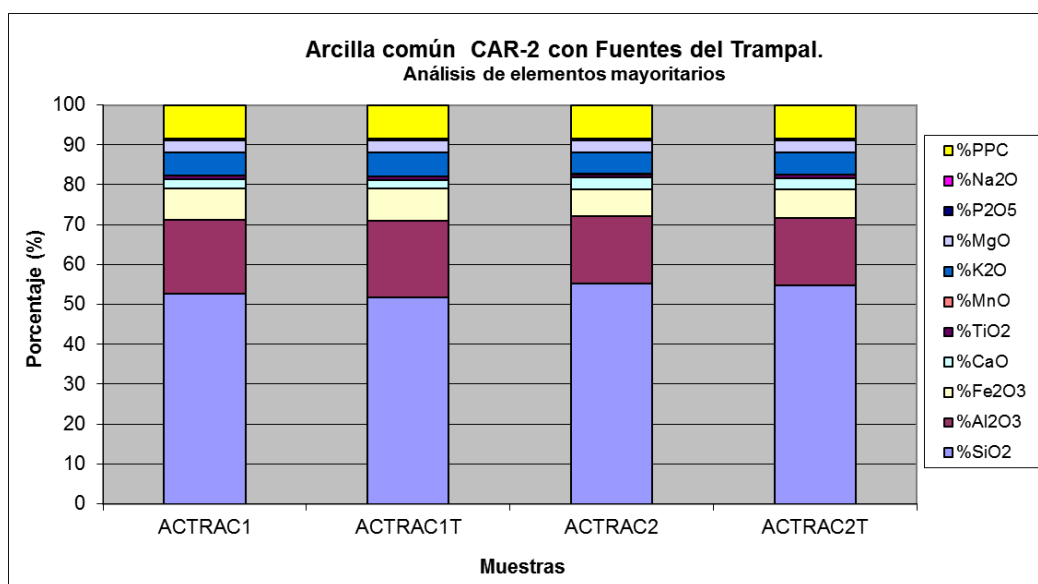


Figura 5. 105. Análisis de elementos mayores de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura (% w/w).

Apenas se observan variaciones significativas en las muestras ensayadas. En comparación con el contenido inicial, se producen ligeros aumentos de Al_2O_3 y K_2O y disminución de SiO_2 en los ensayos con relación sólido/líquido concentrada mientras que en la relación sólido/líquido diluida se produce la tendencia contraria.

V.2.3.3.2.3. Análisis de elementos traza

La tabla 5.105 muestra el contenido en elementos traza encontrado en las muestras de la arcilla común CAR-2 ensayadas con agua de Fuentes del Trampal a diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura. La figura 5.106 recoge gráficamente los resultados obtenidos.

Tabla 5. 105. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 inicial y la misma ensayada con agua de Fuentes del Trampal para diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura (en $\mu\text{g/g}$).

	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Inicial	116,00	117,00	14,00	49,00	40,00	53,00	20,00	1,00	<LD	542,00	12,00	2,50
C₁	112,60	105,80	13,00	31,30	36,20	56,90	22,20	<LD	<LD	513,30	12,50	<LD
C₁^T	118,70	114,00	13,60	39,10	39,60	59,30	19,50	<LD	<LD	558,50	12,60	<LD
C₂	108,10	107,80	11,80	30,90	33,70	53,40	17,50	<LD	<LD	553,90	11,60	<LD
C₂^T	104,30	105,30	12,00	32,10	34,40	52,20	16,30	<LD	<LD	562,80	11,20	<LD

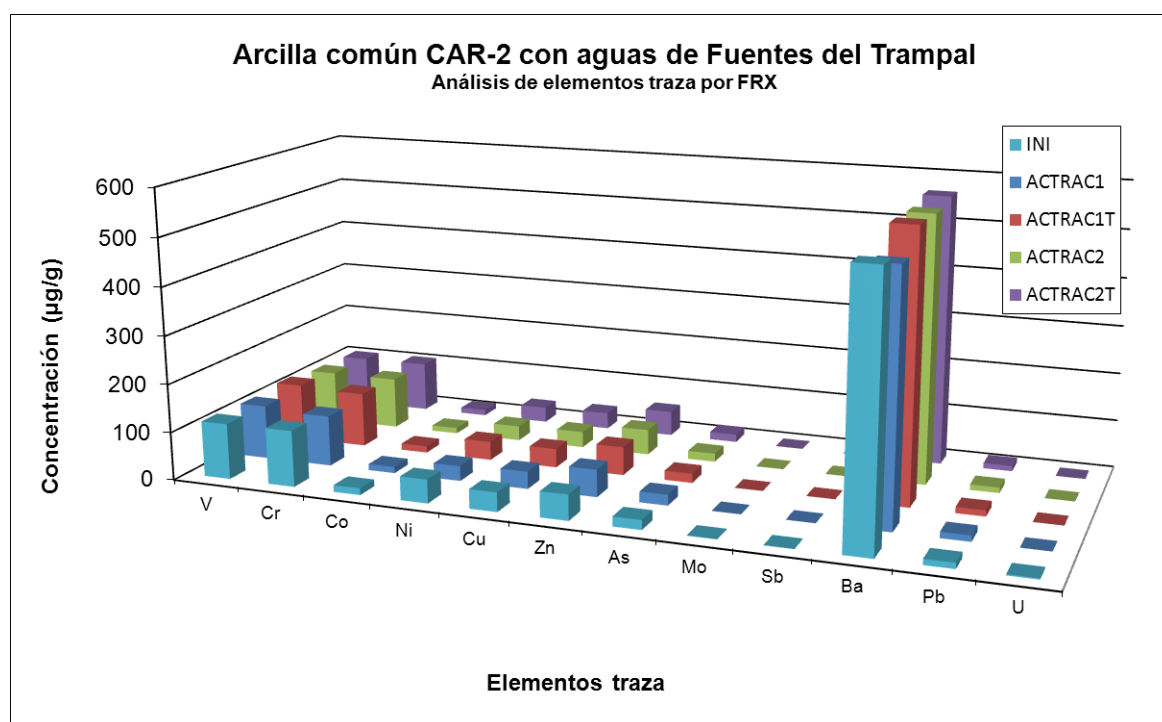


Figura 5. 106. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura (en $\mu\text{g/g}$).

Las mayores variaciones se observan en V, Cr y Ba, y en menor medida en Ni, Cu y Zn. El V presenta menores concentraciones en la relación sólido/líquido diluida. Cr, Co y Ni presentan concentraciones inferiores a la inicial. El contenido en Cr es inferior al inicial en todos los ensayos, a excepción de C_1^T que apenas varía. En el Co destacan menores concentraciones en la relación

sólido/líquido diluida. El Ni es similar en todos los ensayos (30,9-32,1 µg/g) excepto en C_1^T donde el descenso es menor (39,1 µg/g). El Zn aumenta en ensayos con relación sólido/líquido concentrada y disminuye en la diluida. El Ba presenta concentraciones superiores a la inicial en todos los ensayos excepto el ensayo C_1 .

V.2.3.4. Comparación de valores máximos en extractos para los ensayos con arcilla común CAR-2

La tabla 5.106 recoge los valores de concentración máximos en los extractos en función del agua mineromedicinal empleada en los ensayos con bentonita CAR-2.

Se observa que los mayores contenidos en V, Mn, Cu, Zn, As, Mo y U se encuentran en los ensayos con agua de Carabaña, mientras que Al, Cr, Fe, Sb y Ba presentan mayores concentraciones en los ensayos con Fuentes del Trampal. Co y Pb aparecen en mayor concentración en los extractos de los ensayos con aguas de Archena.

Tabla 5. 106. Concentraciones máximas de elementos traza en los extractos de los ensayos CAR-2 (µg/L)

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
Archena	177,00	9,30	0,70	69,60	-	2,70	-	10,60	36,80	44,60
Carabaña	301,00	24,90	-	152,00	-	-	-	22,90	117,00	237,00
F. Trampal	705,00	9,90	0,90	9,20	296,00	0,20	2,90	6,80	22,60	42,50

	Mo	Sb	Ba	Pb	U
Archena	15,10	-	126,00	5,10	8,00
Carabaña	24,00	-	107,00		51,20
F. Trampal	13,20	0,30	271,00	2,60	3,80

V.2.4. Síntesis y discusión parcial de resultados

En este apartado se procede a describir la movilidad elemental en los ensayos mediante gráficos donde se muestra la diferencia del valor final medido del elemento traza y el valor inicial de partida en el agua para ese mismo elemento. De esta manera, valores positivos indican movilidad del elemento traza al extracto, y valores negativos, retención en el sólido. Para este análisis se hace uso de los valores definidos de movilidad en el apartado V.1 y V.2

También se han realizado análisis de figuras denominadas C_1/C_2 donde se pone de manifiesto cuánto se alejan los valores de un elemento traza en un experimento respecto del otro y aportando información sobre las diferencias principales. Valores superiores a 1 indican que el contenido del elemento traza en cuestión es superior en los ensayos C_1 (relación sólido/líquido concentrada). Por el contrario, un valor inferior a 1 indica que el contenido de elemento traza es superior en el ensayo C_2 (relación sólido/líquido diluida). En estas figuras también se analiza el comportamiento de C_1^T/C_2^T .

V.2.4.1. Extractos

V.2.4.1.1. YUN-2 con agua de Archena

Analizando la movilidad del extracto, se observa (figuras 5.107 y 5.108) que hay liberación de Al, V, Cu, Zn, As, Mo, Ba y U. De los elementos traza potencialmente tóxicos, el Al presenta valores de movilidad medios ($>20\mu\text{g/L}$, $<250\mu\text{g/L}$) a excepción del ensayo C_1T que presenta movilidad alta ($>250\mu\text{g/L}$). Por su parte el U presenta mayor movilidad en los ensayos C_1 y C_1^T . El Mn se moviliza al sólido con la excepción del ensayo C_1^T en el que pasa al extracto.

El empleo de temperatura incrementa la movilidad de Al, Ba, V, Cu, Zn, As, Mo y U. En el caso del Mn, el aumento de temperatura favorece la movilidad de éste al extracto en el ensayo con relación sólido \square líquido concentrada, ya que a relación sólido/líquido diluida se produce retención independientemente de la temperatura.

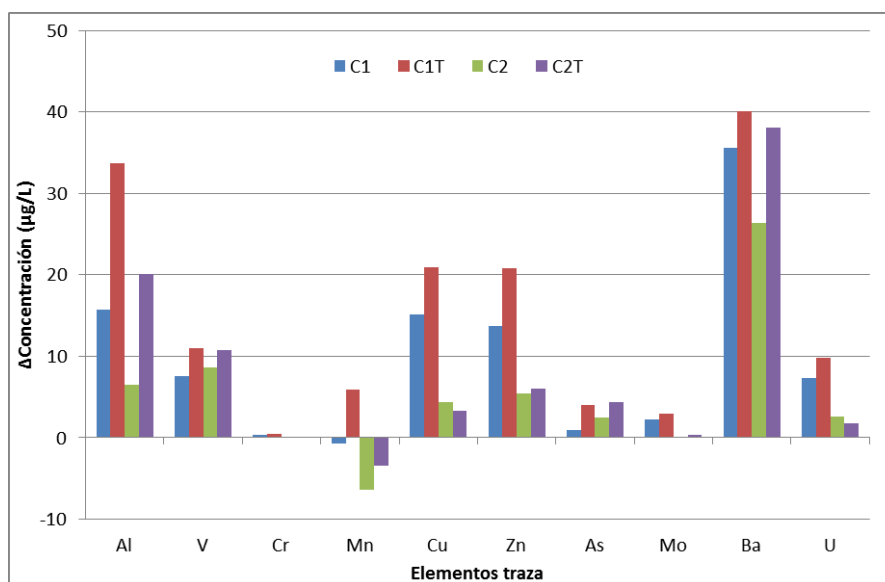


Figura 5. 107. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la bentonita YUN-2 con agua de Archena (en $\mu\text{g/L}$, excepto Ba y Al, en $\mu\text{g/L}\cdot 10^{-1}$).

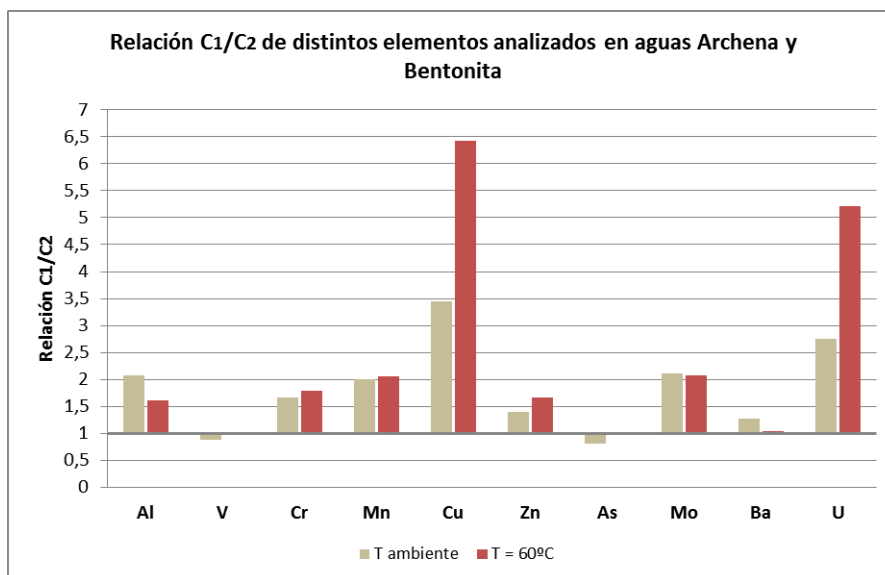


Figura 5. 108. Relación C_1/C_2 en función de la temperatura de la bentonita con agua de Archena.

V.2.4.1.2. YUN-2 con agua de Carabaña

Se observa en las figuras 5.109 y 5.110 que los elementos Al, V, Mn, As, Ba y U se liberan al medio, desplazados por la elevada concentración de Na en el agua de Carabaña. Los elementos As, Al y V presentan movilidades medias (entre 10 y 250 $\mu\text{g/L}$), destacando la movilidad de Al en el ensayo C_1^T , que es algo mayor que el resto. En el caso de Ba y U la mayoría de experimentos presentan movilidades medias; sin embargo, en el caso de Ba, el ensayo C_2^T presenta movilidad alta ($> 250 \mu\text{g/L}$) y el ensayo C_2 para el U presenta movilidad baja ($> 2\mu\text{g/L}$, $< 10 \mu\text{g/L}$). Por último, el elemento traza Mn presenta mayor heterogeneidad en su comportamiento que el resto, ya que en el ensayo C_2 la movilidad es muy baja ($< 2 \mu\text{g/L}$), en el ensayo C_2^T es baja y en el resto (ensayos C_1 y C_1^T) su movilidad entra en el rango definido como medio.

En todos los casos la temperatura aumenta la movilidad de los elementos y no se observa retención de elementos traza en el sólido. Además se produce mayor movilidad para el Al, Mn y U en los ensayos con relación sólido/líquido concentrada que en los de relación sólido/líquido diluida, mientras que para el V, As y Ba la mayor movilidad se presenta en la relación sólido/líquido diluida.

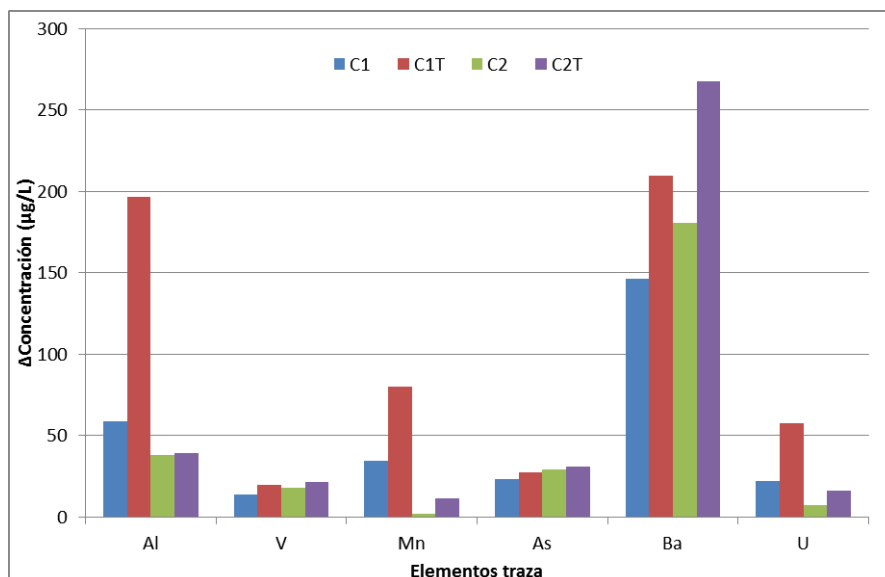


Figura 5. 109. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña (en $\mu\text{g/L}$, excepto Al, en $\mu\text{g/L}\cdot 10^{-1}$).

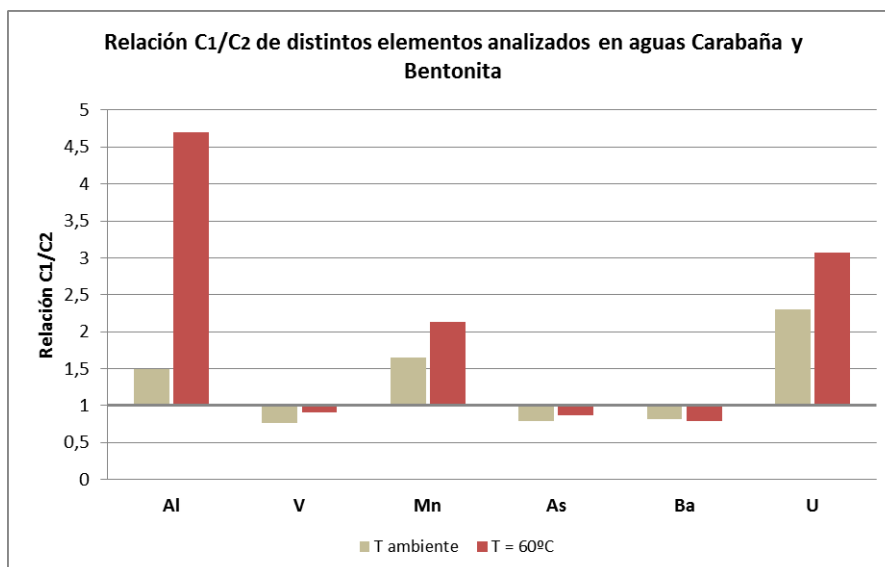


Figura 5. 110. Relación C_1/C_2 en función de la temperatura de la bentonita con agua de Carabaña.

V.2.4.1.3. YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal

Los elementos traza potencialmente tóxicos Al, As, U y Ba (figuras 5.111 y 5.112), independientemente de la relación sólido/líquido empleada o de la aplicación de temperatura, se movilizan al extracto. El Al presenta movilidades medias exceptuando el ensayo C₂ y C₂^T con movilidad baja. El As se comporta de manera similar, presentando movilidades medias en todos los ensayos excepto en el ensayo C₁ donde la movilidad es baja. El U presenta movilidades muy bajas en todos los ensayos, aunque en el ensayo C₂^T la movilidad alcanza el rango de bajo (> 3 µg/L y < 10µg/L). Cu y V presentan también movilidad al extracto independientemente del tratamiento; para el primero, la movilidad es baja, mientras que para el segundo, su movilidad es media en todos los ensayos a excepción del ensayo C₂ cuya movilidad se sitúa en baja.

Destaca la retención en el sólido de Mn, Fe y Zn. Otros elementos como Cr y Pb apenas muestran movilidad. Se infiere que el Fe, dada su concentración es el catión que desplaza a los otros cationes, ad/absorbiéndose en los centros activos del material.

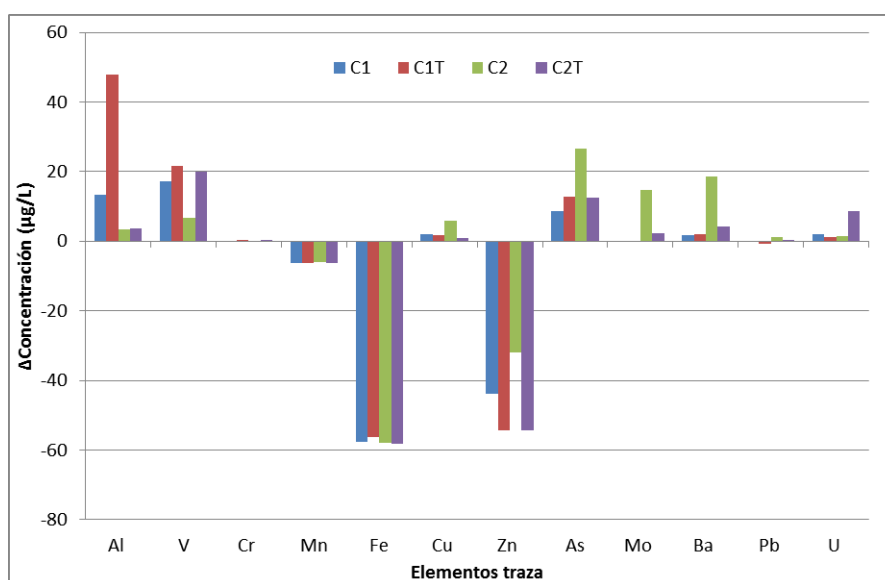


Figura 5. 111. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal (en µg/L, excepto Al y Ba, en µg/L·10⁻¹, y Mn y Fe, en µg/L·10⁻²).

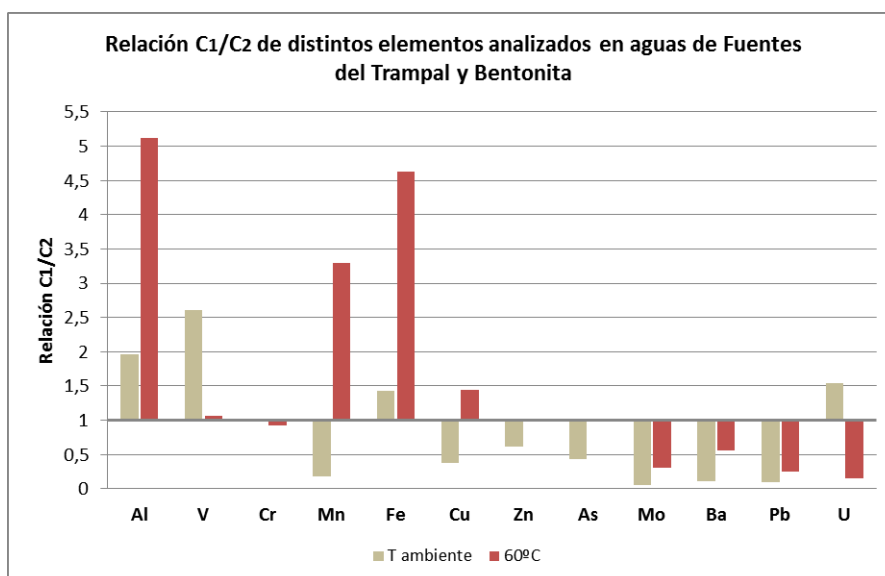


Figura 5. 112. Relación C₁/C₂ en función de la temperatura de la bentonita con agua de Fuentes del Trampal.

El empleo de temperatura produce una mayor movilidad de Al y V independientemente de la relación sólido/líquido empleada. El As y el Ba se movilizan al extracto al emplear temperatura cuando se trabaja a relación sólido/líquido concentrada, pero no a relación sólido/líquido diluida. También se observa que la movilidad de Al, V y U es mayor en relaciones sólido/líquido concentradas, mientras que Cu, As, Mo y Ba presentan mayor movilidad en relaciones sólido/líquido diluidas. En el caso de Fe, Zn y Mn, éstos se retienen en el sólido, especialmente a relación sólido/líquido diluida y temperatura.

V.2.4.1.4. CAR-2 con agua de Archena

Se observa (figura 5.113) que el Al, V, Cu, As, Mo, Ba, Pb y U se liberan al extracto, mientras que Mn, Co y Zn se retienen. La movilidad de V, Cu, U se engloba dentro del rango de movilidad baja ($> 2\mu\text{g/L}$, $< 10\mu\text{g/L}$); el Pb presenta también movilidad baja en el ensayo con C_1 y muy baja ($< 2\mu\text{g/L}$ en el resto). Al, As y Ba presentan movilidad media, enmarcada entre $10\mu\text{g/L}$ y $250\mu\text{g/L}$, aunque en el Ba y Al destaca el contenido encontrado en el experimento C_1 . Por su parte el Mo presenta mayor variabilidad en función del tipo de ensayo. En los ensayos con relación sólido/líquido concentrada (C_1 y C_1^T) la movilidad es media, mientras que en los ensayos con relación sólido/líquido diluida (C_2 y C_2^T) la movilidad es baja.

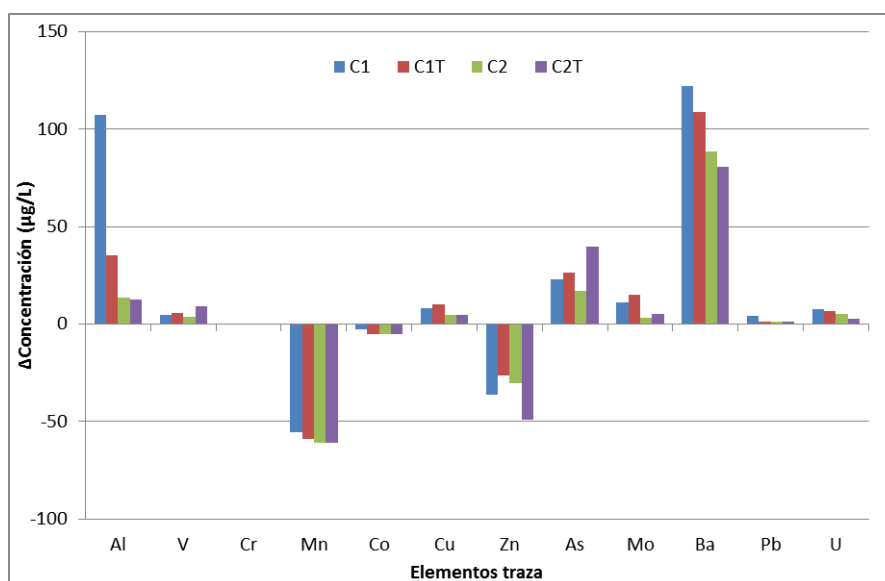


Figura 5. 113. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena (en $\mu\text{g/L}$, excepto Mn, en $\mu\text{g/L}\cdot 10^{-1}$).

Se observa que el empleo de temperatura produce mayor movilización al extracto en V, As y Mo, mientras que para Ba, Al, U y Pb es a temperatura ambiente donde se produce una mayor movilidad.

Para el Al, Cu, Mo, Ba y U se produce mayor movilidad al extracto cuando se trabaja a relación sólido/líquido concentrada, mientras que para V y As la mayor movilidad depende también de la temperatura.

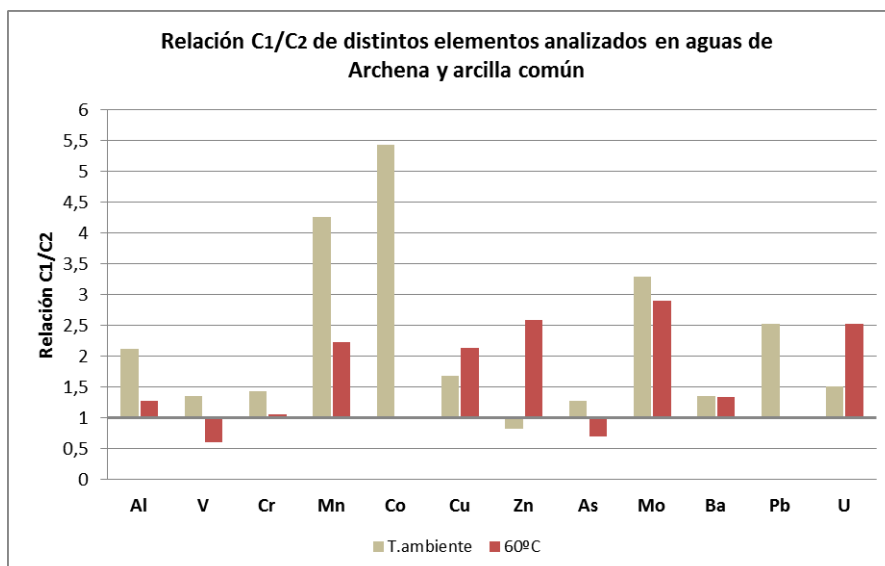


Figura 5. 114.Relación C_1/C_2 en función de la temperatura de la arcilla común con agua de Archena.

V.2.4.1.5. CAR-2 con agua de Carabaña

Se observa (figuras 5.115 y 5.116) movilidad de Al, V, As, Ba y U; en cambio el Mn se retiene (figura 5.115). Todos los elementos movilizados presentan movilidad media ($>10 \mu\text{g/L}$, $< 250 \mu\text{g/L}$), destacando los valores de Al en los ensayos C_1 y C_1^T y en As el ensayo C_1^T .

El aumento de temperatura favorece la movilidad hacia el extracto de de Al, V y As; en el caso de Ba esto solo se produce a relación sólido/líquido diluida y en el U cuando se trabaja a relación sólido/líquido concentrada. También se observa que los ensayos a relación sólido/líquido concentrada presentan mayor movilidad de Al, As y U.

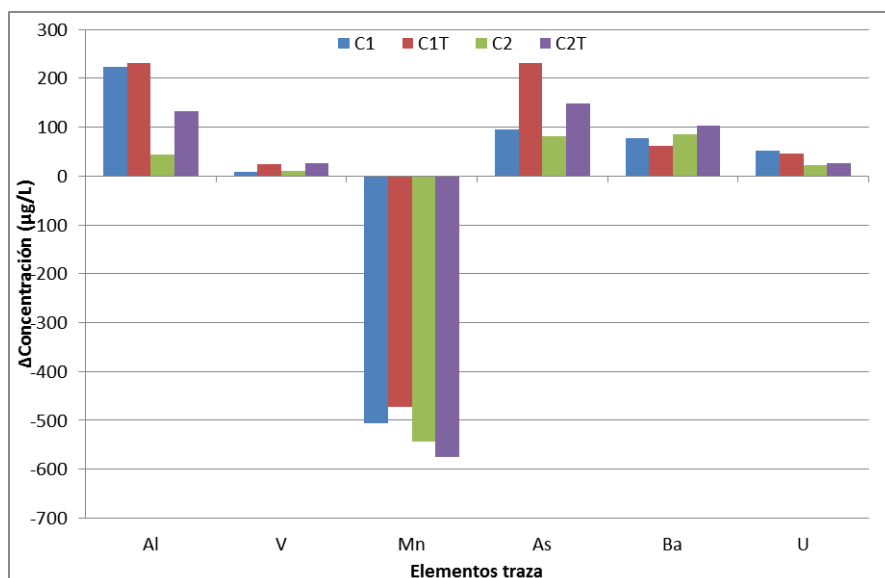


Figura 5. 115. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la arcilla común CAR-2 y con agua de Carabaña (en $\mu\text{g/L}$).

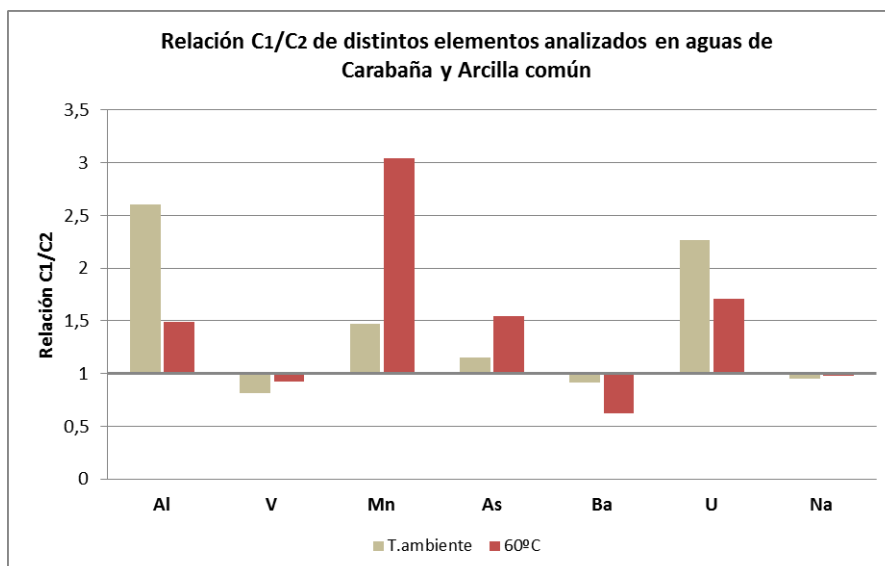


Figura 5. 116.Relación C₁/C₂ en función de la temperatura de la arcilla común con agua de Carabaña.

V.2.4.1.6. CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal

En la figura 5.117 y 5.118 se observa movilidad media-alta en Ba y movilidad media en Al y As, Mo, Cu y V presentan movilidad baja. Se observa también que Fe y Zn se retienen en el sólido y en menor medida, casi despreciable, Cr, Co, Ni y Pb.

El aumento de la temperatura favorece la movilidad de As, Mo, Ba y V, mientras que Al y V dependen de la relación sólido/líquido empleada. Además, se observa que en los ensayos a relación sólido líquido/diluida se produce mayor movilidad de Al, Cu y Ba que en los ensayos a relación sólido/líquido concentrada, al contrario de lo que ocurre con el Mo.

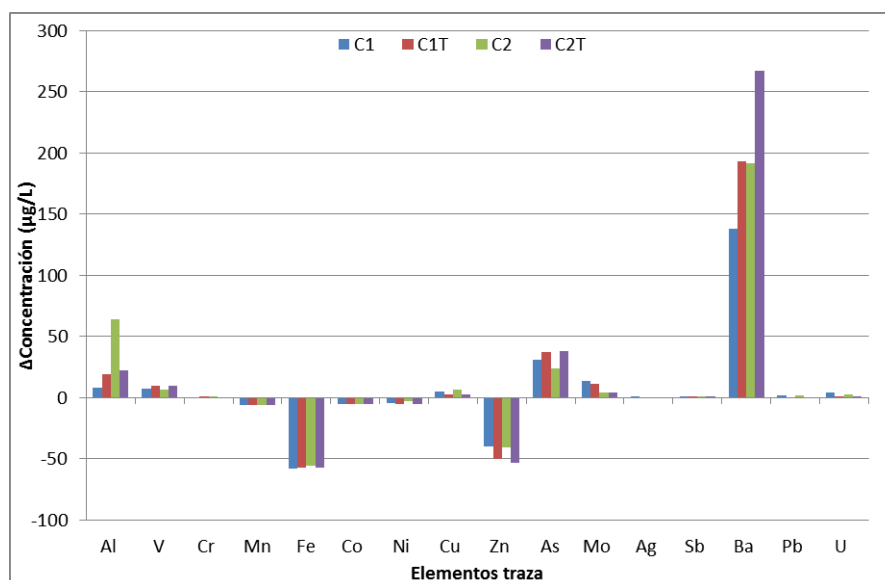


Figura 5. 117. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal (en µg/L, excepto Al, en µg/L·10⁻¹; Fe y Mn en µg/L·10⁻²).

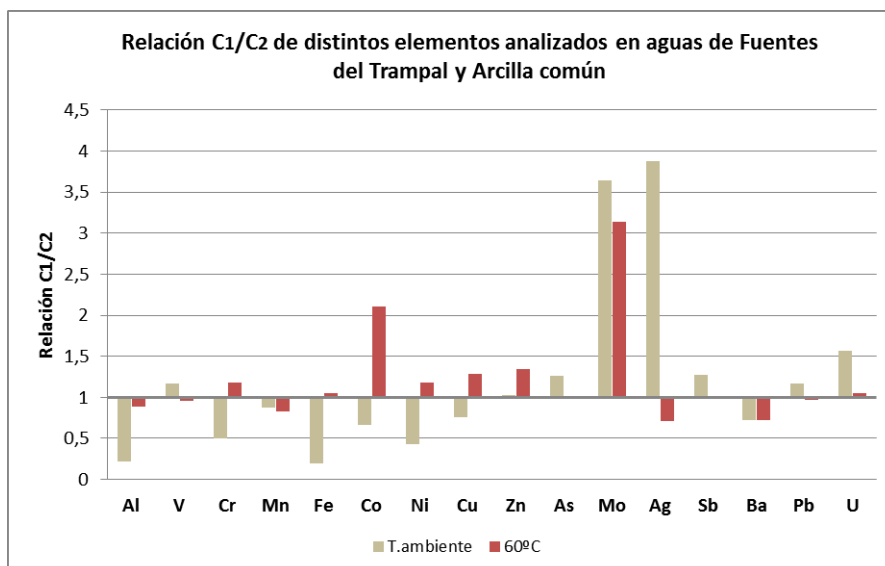


Figura 5. 118. Relación C_1/C_2 en función de la temperatura de la arcilla común con agua de Fuentes del Trampal.

V.2.4.2. Sólidos

V.2.4.2.1. YUN-2 con aguas de Archena

La mineralogía indica fenómenos de precipitación de bloedita en los ensayos, aunque no provoca variaciones significativas. La reflexión $d(001)$ se desplaza hacia 12.5 \AA como resultado de la entrada de sodio en el espacio interlaminar de la esmectita (Carretero et al., 2010; Tateo et al, 2010, Pozo et al., 2013). En la fracción arcillosa se observan incipientes fenómenos de degradación de esmectita, tal y como indican los valores de FWHM, posiblemente debido a la incorporación de nuevos iones al espacio interlaminar (Tateo et al., 2010). El análisis químico de elementos traza no presenta variaciones importantes entre experimentos, tan sólo las derivadas de los fenómenos de movilidad al extracto, que, al ser en contenidos muy bajos apenas se aprecian. Los valores de superficie específica disminuyen respecto a la muestra inicial, por la presencia de bloedita (Casás et al., 2013) y posibles fenómenos de agregación de las partículas de arcilla en fracción limo (Yukselen-Aksoy et al., 2010).

V.2.4.2.2. YUN-2 con aguas de Carabaña

Se han observado cambios mineralógicos significativos que se relacionan con la precipitación de sales (principalmente thernardita). Como en el ensayo con agua de Archena se observa la entrada de sodio en el espacio interlaminar de la esmectita (desplazamiento de la reflexión 001 a $12,5\text{\AA}$) y un descenso de la cristalinidad. En cuanto a los elementos mayores y traza, se producen variaciones de concentración relacionadas con el contenido de filosilicatos y otros minerales, que han variado su proporción por la precipitación de sales. La superficie específica ha disminuido prácticamente a más de la mitad de la original, debido a los fenómenos de precipitación salina, que ocluyen los poros de los minerales de la arcilla y/o fenómenos de agregación de las partículas de arcilla en fracción limo.

V.2.4.2.3. YUN-2 con aguas de Fuentes del Trampal

La composición mineralógica y química apenas sufre variaciones con respecto a la inicial. Los valores de superficie específica BET son prácticamente iguales, como consecuencia de la ausencia de precipitación de sales.

V.2.4.2.4. CAR-2 con aguas de Archena

La mineralogía encontrada varía relativamente poco, ya que aunque hay evidencias de precipitación de sales (thernardita) su contenido es muy bajo. En cuanto a la fracción arcillosa apenas hay variación del contenido de illita que muestra un descenso de cristalinidad en los ensayos. Hay escasa variación en los contenidos de elementos mayores y traza en el sólido, y la variación de superficie específica BET es poco significativa.

V.2.4.2.5. CAR-2 con aguas de Carabaña

En la mineralogía y análisis químicos se observan variaciones relacionadas con los fenómenos de precipitación de sales. Como consecuencia directa se ha observado un descenso de la superficie específica BET, En la mineralogía de arcilla se observa una disminución en la cristalinidad de la illita.

V.2.4.2.6. CAR-2 con aguas de Fuentes del Trampal

La mineralogía varía escasamente con respecto a la inicial, solo se han detectado indicios de thernardita. El análisis químico de elementos mayores y trazas muestran pocas variaciones. La fracción arcilla tiene como mineral principal a la illita, que apenas presenta variación de contenido y de cristalinidad. La superficie específica BET presenta valores similares a los de la muestra inicial.

V.2.5. Conclusiones parciales

-Independientemente del tipo de arcilla, agua mineromedicinal o tratamiento, Al, As, Ba y U se movilizan al medio acuoso.

-La bentonita YUN-2 con agua de Archena presenta movilidad al extracto de Al, As, Ba, U, V, Cu, Zn y Mo, que se incrementa con el empleo de temperatura. El Mn es el único elemento traza retenido.

-La bentonita YUN-2 con agua de Carabaña presenta movilidad de Al, As, Ba, U, V y Mn. En este ensayo queda también patente que el aumento de la temperatura favorece la movilidad de los elementos traza. También se ha observado que los ensayos con relación sólido/líquido diluida favorecen la movilidad de Al, Mn y U, mientras que los ensayos a relación sólido/líquido concentrada favorecen la de V, As y Ba.

-En el ensayo de bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal se observan retenciones de Al, As, Ba, U, Mn, Fe y Zn. El empleo de temperatura favorece la movilidad hacia el extracto de Al y Va. Además se ha observado que en los ensayos con relación sólido/líquido concentrada se

favorece la movilidad hacia el extracto de Al, V y U, mientras que con relación sólido/líquido diluida se favorece la movilidad hacia el extracto de Cu, As, Mo y Ba.

-En la arcilla común CAR-2 con agua de Archena se produce movilidad hacia el extracto de Al, As, Ba, U, V, Cu, Mo y Pb, mientras que se produce retención de Mn, Co y Zn. El aumento de la temperatura favorece la movilidad hacia el extracto de V, As y Mo y en los ensayos con relación sólido/líquido concentrada se favorece la movilidad hacia el extracto de Al, Cu, Mo, Ba y U.

-En el caso de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña, se observa movilidad de Al, As, Ba, U y V, mientras que el Mn se retiene. El aumento de temperatura favorece la movilidad de Al, V y As. Los ensayos a relación sólido/líquido concentrada favorecen la movilidad hacia el extracto de Al, As y U.

-En los ensayos de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal se ha encontrado movilidad de Ba, Al, As, Mo, Cu, U y V, mientras que Fe y Zn se retienen de manera significativa. El aumento de temperatura favorece la movilidad hacia el extracto de As, Mo, Ba y V. Los ensayos con relación sólido/líquido diluida favorecen la movilidad de Al, Cu y Ba, y con relación sólido/líquido concentrada se favorece la movilidad de Mo.

-En el sólido, se producen precipitaciones de sales sulfatadas, principalmente de bloedita y thernardita, que afectan a la superficie específica BET de las muestras.

V.3. Consideraciones geoquímicas

El empleo de aguas mineromedicinales con hidroquímicas diferentes justifican algunas de las diferencias observadas en la distribución de los elementos traza en los extractos obtenidos durante la experimentación, el comportamiento de estos elementos es de una gran complejidad en los sistemas arcilla-agua estudiados, observándose un control del Na^+ en los ensayos de Archena y Carabaña y del Fe^{2+} en los de Fuentes del Trampal. Se describen a continuación la justificación del comportamiento de estos elementos en los experimentos con aguas de balneario aunque pueden aplicarse también a los resultados obtenidos con las aguas minerales sintéticas.

Los ensayos realizados con las aguas de Archena y Carabaña presentan una concentración relativamente alta de sales de sodio. El mayor número de iones de Na^+ en disolución permite a este elemento competir con los iones de los elementos traza por los sitios de adsorción (Zachara et al., 1993; Schindler et al., 1997; Zhang, 2001; Undabeytia et al., 2002; Wang, 2006; Abollino et al., 2008) e incluso llegar a reemplazar cationes en su sitio de intercambio en el caso de la bentonita (Galán y Romero, 2008). Este fenómeno de concentración puede desplazar Zn, As, Cr, Mo, Ba y Al, que incrementan su concentración en el extracto. En un elemento relativamente móvil como el U (Ames et al., 1983) este fenómeno también tiene lugar (Sylwester et al., 2000), siendo su forma iónica más estable, el UO_2^{2+} , soluble en agua a pH básico (Flurry y Harsh, 2000). Tanto el Mn como el V, pese a ser elementos con una hidrólisis lenta de su catión intercambiado (Monsef-Mirzai et al., 1983) se movilizan al extracto como los anteriores.

La frecuente presencia de Al en los extractos tendría su origen en la liberación de este elemento de los filosilicatos y feldespatos (Hall, 1987; Van Olphen et al, 1979; Bailey, 1980; Carretero y Pozo, 2007) bien mediante fenómenos de hidrólisis y/o de desorción.

El V es un elemento que se hidroliza lentamente (Monsef-Mirzai et al., 1983) que como otros elementos traza las condiciones de pH básico favorecen su adsorción sobre las superficies arcillosas (Sen Gupta et al., 2008), pudiendo formar además complejos superficiales con óxidos (Wehrli et al, 1989).

El As es un elemento traza con tendencia a retenerse en óxidos de hierro sobre todo a pH básico (Gomes y Silva, 2006; Wolthers, 2003; Wang et al., 2006; Hu et al., 2012; De Vitre et al., 1991; Sullivan y Aller, 1996; Galán y Romero, 2008; Brechbühl et al., 2012; Catalano et al, 2008) aunque a pH muy alcalino puede producirse un descenso notable en la adsorción de arsénico (Gimenez et al., 2007). En los ensayos la elevada concentración de Na^+ en Archena y Carabaña y a las condiciones de pH básico de los extractos se favorece la movilidad de este elemento (Lin et al., 2000; Galán y Romero, 2008) en forma de oxianión que se presenta menos adsorbido conforme el pH aumenta (Dzombak and Morel, 1990) movilizándose a los extractos. Las condiciones predominantemente reductoras de los ensayos largos habrían favorecido la liberación de As (Guo et al., 1997). Algunos estudios han demostrado que no es necesaria la disolución de óxidos de hierro para la liberación de As, pudiendo proceder de la reducción de As(V) a As(III) (Zobrist et al., 2000). Conforme el pH aumenta el As se puede desorber de superficies incrementado su contenido en solución. Con frecuencia el incremento de pH es el resultado de la captura de protones durante la hidrólisis de minerales y las reacciones de intercambio viéndose favorecido además por la salinidad. En la naturaleza la desorción de As a pH alcalino es frecuente en aguas subterráneas y explica la correlación positiva existente entre concentración de As y pH (Robertson, 1989; Smedley et al., 2002).

El Ba presenta movilidad al extracto en un medio rico en Na aunque puede ser retirado del medio en presencia de los iones Cl^- o SO_4^{2-} con los que puede formar compuestos estables (Driscoll et al, 1994; Galán y Romero, 2008). Efectivamente a pH básico los fenómenos de adsorción e intercambio catiónico pueden provocar el desplazamiento de catión de Ba^{2+} por el de Na^+ (Galán Driscoll, 2008; Violante et al, 2008).

La presencia de abundantes ligandos como SO_4^{2-} y especialmente Cl^- en condiciones de pH básico habría favorecido la solubilización de los elementos traza metálicos (Doner, 1978).

Con aguas más diluidas como la de Fuentes del Trampal el componente geoquímico fundamental es el ión Fe^{2+} . Este elemento presenta una concentración alta en las aguas iniciales, lo que facilita los fenómenos de sorción puesto que su concentración, unida a su bajo radio iónico hidratado (Kielland, 1937; Shannon, 1974; Conway, 1981; Volkov y Deamer, 1997; Persson, 2010) facilita su difusión hasta los centros activos de la superficie de la arcilla, movilizandolos otros elementos traza como Al, V, Cu, Mo, Ba, U y As. Al mismo tiempo sus características hidroquímicas facilitan la retención en el sólido de Mn, Fe, Co, Ni y Zn.

El Mn tiene tendencia a adsorberse fuertemente a los minerales de la arcilla y el pH básico favorece este fenómeno (Bradl, 2004; Sen Gupta et al, 2008), es un catión de eliminación lenta que puede formar coprecipitados con óxidos de hierro (Monsef-Mirzai et al., 1983; Bradl, 2004) o fenómenos de quimisorción con carbonatos (McBride, 1979 y 1980; Papadopoulos y Rowell, 1988; Zachara et al., 1988; Martinez y Motto, 2000; Bradl, 2004; Galán y Romero, 2008; Ouhadi et al., 2011). La precipitación de (hidr)óxidos de Fe y Mn puede ser responsable de la captura de elementos traza disueltos que serían retirados del medio (Violante et al., 2008).

La retención de Co, Ni y Zn están relacionadas con la menor fuerza iónica del agua de Fuentes del Trampal, en comparación con Archena y Carabaña. En estas condiciones, el Co (Gaskova et al., 2008) y Ni (Dimitrova, 1996; Abollino et al., 2008) son dependientes del pH. El Zn se ve fuertemente influenciado por el pH y el contenido en arcillas (Farrah y Pickering 1976; Ma y Uren, 1998; Bradl, 2004; Wang et al., 2004; Bhattacharyya et al., 2008); además puede inmovilizarse en presencia de carbonatos, o formar compuestos más estables con sulfatos y cloruros (Driscoll et al, 1994; Galán y Romero, 2008). Efectivamente el comportamiento del Zn bien en solución o retenido por las arcillas tiene una fuerte dependencia del pH, de forma que un pH alto provoca una mayor adsorción específica del elemento (McBride y Blasiak, 1979) debido posiblemente a la formación de Zn(OH)^+ . Algunos autores interpretan que el Zn es retenido como Zn(OH)^+ a pH alto y como Zn a pH bajo (Farrah and Pickering 1976; Tiller et al. 1984a).

CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN

VI.1. Concentración máxima en extractos

Como ya se ha descrito en el apartado de la Introducción, los elementos traza pueden ser inocuos, beneficiosos (esenciales) o tóxicos en función de la concentración o directamente tóxicos (ver figura 1.6). Las arcillas dependiendo de su composición y origen presentan un distinto contenido en elementos mayores y trazas (capítulo III: Caracterización), que pueden ser susceptibles de movilizarse como resultado de diversos procesos (ver concepto de geodisponibilidad en el capítulo I: Introducción). A su vez, las aguas mineromedicinales presentan un contenido aniónico y catiónico que puede decrecer o aumentar en procesos interactivos con fases sólidas orgánicas o inorgánicas.

El estudio de las interacciones entre arcillas de diversa procedencia y tipo con distintas aguas de quimismo, relación sólido/líquido y temperatura definida aporta información valiosa acerca de la movilidad de estos elementos, así como de los cambios físicos y físico-químicos que ocurren en el sólido. Sin embargo es el conjunto de agua y arcilla elaborado como peloide el que finalmente llega al paciente, para aplicaciones tópicas. Así en el peloide es el extracto líquido el que accede directamente al organismo humano a través del sudor y la piel, de ahí su importancia desde el punto de vista químico.

Los ensayos realizados con aguas minerales sintéticas han mostrado como es la movilidad de los elementos potencialmente tóxicos con aguas de composición relativamente simple y aplicando temperatura y agitación para activar las reacciones químicas y de superficie. Una aportación fundamental es la baja concentración observada en la mayoría de los elementos movilizados ($\mu\text{g/L}$) durante estos ensayos. Éste es un hecho importante ya que de alguna manera marcaría los valores más elevados de movilidad (geodisponibilidad eficaz) como resultado de las condiciones de experimentación.

Un especial interés tienen los ensayos realizados con agua reales de balneario (mineromedicinales), ya que la experimentación se ha realizado a temperatura ambiente y con agitación discontinua siguiendo un procedimiento similar al empleado en la mayoría de los balnearios que preparan peloides. El empleo de diversas relaciones sólido/líquido ha tenido como objetivo evaluar su influencia en la movilidad de los elementos tal y como sucedería en una suspensión o una pasta como las que se emplean en peloterapia. Asimismo la aplicación de temperatura en algunos ensayos pretende simular las condiciones que se emplean en algunos balnearios con aguas termales. Dos de las muestras seleccionadas en este estudio han sido empleadas en todos los ensayos, lo que permite tener un punto de vista general de cómo han interactuado en los distintos escenarios planteados en la investigación. Estas dos muestras, que corresponden en realidad a dos familias de arcillas son YUN (YUN-1 y YUN-2) y CAR (CAR-1 y CAR-2). Pese a las ligeras diferencias encontradas en la caracterización, proceden de un mismo yacimiento y son representativas de una bentonita magnésica y de una arcilla común.

En base a este hecho, la tabla 6.1 recoge los resultados obtenidos para la familia de muestras YUN en función del tipo de tratamiento realizado. Si se observa con atención la tabla, fácilmente se puede establecer que la concentración de elementos traza en los ensayos donde se emplean 60-65°C de temperatura es mayor que cuando se emplea temperatura ambiente (25°C). Esto es lógico, ya que la movilidad de las especies se incrementa al aumentar la temperatura. Además, si se atiende a los valores máximos encontrados por elemento traza, se observa que Al, Ba, Pb, Sb, Ni, Cr, V, Zn y Cu presentan los valores máximos de concentración en ensayos que emplean 60-65°C, el rango de valores oscila entre 4,19 $\mu\text{g/L}$ (Sb) y 2004 $\mu\text{g/L}$ (Al). Tan solo el As se ha encontrado en mayor

concentración en un experimento a temperatura ambiente (relación sólido/líquido C_2), donde el rango de concentración oscila entre 0,88 $\mu\text{g/L}$ (Ni) y 627 $\mu\text{g/L}$ (Al). De hecho a temperatura ambiente con excepción de Al, Ba, As y Zn el resto de elementos se presenta en los extractos en concentraciones inferiores a 30 $\mu\text{g/L}$.

Los valores máximos encontrados para Ba, Cr y Zn se han observado en el ensayo de aniones con agua clorurada y los de Pb y Ni en el experimento a pH inicial 2,5 y agua clorurada. Con aguas mineromedicinales el contenido de Sb es máximo en el ensayo con relación sólido/líquido diluida y temperatura con agua de Archena, y el Cu con la misma agua y temperatura pero con relación sólido/líquido concentrada. También con temperatura y con agua de Carabaña presentan sus mayores concentraciones Al y V, con relaciones concentrada y diluida, respectivamente.

Por tanto, puede indicarse con carácter general, que la mayoría de elementos traza en presencia de bentonita YUN se movilizan a temperatura alta y en presencia de un alto contenido en sodio, ya que tanto las aguas cloruradas del ensayo de interacción con aniones, como los ensayos de pH así como las aguas mineromedicinales de Archena y Carabaña presentan un alto contenido en este elemento.

En los ensayos con la arcilla común CAR-2 (tabla 6.2) los valores máximos de concentración no muestran un efecto tan claro de la temperatura. Así en los ensayos realizados entre 60-65°C los elementos que presentan mayor concentración son Ba, Sb, As, Ni y V, con valores que oscilan entre 2,65 $\mu\text{g/L}$ (Sb) y 750,20 $\mu\text{g/L}$ (Ba). La mayor parte de estos elementos se han observado en los ensayos con pH inicial variable. Solo el As muestra su máxima concentración (237 $\mu\text{g/L}$) en el ensayo con relación sólido/líquido concentrada y temperatura con agua de Carabaña.

Otros elementos como Cr, Pb, Co, Al, Cu y Zn presentan sus mayores concentraciones en los ensayos a temperatura ambiente. El rango de valores oscila entre 2,12 $\mu\text{g/L}$ (Cr) y 705 $\mu\text{g/L}$ (Al), hay que destacar el bajo contenido de algunos de estos elementos como Cr, Pb y Co (2,12-5,10 $\mu\text{g/L}$). Los mayores contenidos de Pb y Co se han recogido con agua de Archena en relación sólido/líquido concentrada. Empleando relaciones sólido/líquido diluidas se ha observado las mayores concentraciones de Cu con agua de Carabaña, de Al con agua de Fuentes del Trampal. Los elementos Zn y Cr alcanzan las mayores concentraciones con agua de Carabaña (6 días) y agua de Fuentes del Trampal (125 días), respectivamente.

Tabla 6. 1. Concentración de algunos elementos traza para muestras YUN en los ensayos de la investigación (µg/L).

	Al	Ba	Pb	Sb	As	Ni	Co	Cr	V	Zn	Cu
55-65°C	CLOR	938,00	1250,00	< LD	< LD	< LD	< LD	15,90	5,18	261,00	<LD
	BIC	365,00	1250,00	< LD	< LD	8,64	5,66	< LD	0,79	14,60	0,72
	SUL	131,00	60,40	3,39	0,50	3,42	< LD	< LD	1,24	6,97	22,80
	pH 2,5	1738,00	1076,00	11,30	1,09	6,45	30,00	< LD	0,17	9,49	14,70
	pH 5,5	1045,00	1145,00	< LD	< LD	6,06	< LD	< LD	< LD	9,05	9,63
	pH 6,5	1804,00	1214,00	< LD	< LD	4,41	< LD	< LD	< LD	8,32	25,10
	pH 8	1835,00	1220,00	< LD	0,19	4,65	< LD	< LD	0,61	9,51	2,34
	pH 10	1857,00	1137,00	2,31	0,14	4,06	< LD	< LD	0,81	8,73	3,08
	AR-C ₁ ^T	358,00	471,00	< LD	< LD	9,26	< LD	< LD	1,02	11,00	36,90
	AR-C ₂ ^T	222,00	451,00	< LD	4,19	9,64	< LD	< LD	0,57	10,70	22,10
	CA-C ₁ ^T	2004,00	213,00	<LD	< LD	27,20	< LD	< LD	< LD	19,50	< LD
	CA-C ₂ ^T	427,00	271,00	<LD	< LD	31,30	< LD	< LD	< LD	21,60	< LD
	TRA-C ₁ ^T	548,00	25,50	0,36	0,25	17,60	< LD	< LD	0,66	21,50	8,60
	TRA-C ₂ ^T	107,00	46,10	1,46	< LD	17,30	< LD	< LD	0,72	20,10	8,60
25°C	AR-C ₁	178,00	427,00	<LD	< LD	6,16	< LD	< LD	0,83	7,58	29,80
	AR-C ₂	85,90	334,00	<LD	< LD	7,69	< LD	< LD	< LD	8,59	21,50
	CA-C ₁	627,00	150,00	< LD	< LD	23,20	< LD	< LD	< LD	13,80	< LD
	CA-C ₂	420,00	184,00	< LD	< LD	29,40	< LD	< LD	< LD	18,10	< LD
	TRA-C ₁	202,00	21,50	< LD	< LD	13,60	< LD	< LD	0,44	17,20	19,20
	TRA-C ₂	103,00	190,00	2,13	< LD	31,50	< LD	< LD	0,43	6,59	30,90
	AR-6d	391,29	340,00	< LD	< LD	6,81	< LD	< LD	1,28	7,57	23,65
	AR-30d	64,69	178,00	< LD	< LD	6,75	< LD	< LD	0,60	8,60	31,75
	AR-60d	218,29	139,00	< LD	< LD	6,96	< LD	< LD	0,79	8,78	24,55
	AR-125d	34,69	121,00	< LD	< LD	7,85	< LD	< LD	0,94	8,55	20,45
	CA-6d	<LD	93,00	< LD	< LD	4,84	< LD	< LD	< LD	10,00	111,75
	CA-30d	217,00	62,00	< LD	< LD	8,84	< LD	< LD	< LD	13,00	133,75
	CA-60d	195,00	53,00	< LD	< LD	7,84	< LD	< LD	< LD	12,00	104,75
	CA-125d	320,00	48,70	< LD	< LD	21,94	< LD	< LD	< LD	14,80	116,75
	TRA-6d	293,29	25,70	< LD	< LD	11,94	< LD	< LD	1,05	13,80	6,65
	TRA-30d	356,29	34,30	< LD	< LD	14,04	0,88	< LD	0,90	17,40	15,75
	TRA-60d	89,69	43,30	< LD	< LD	15,04	< LD	< LD	0,53	17,30	1,86
	TRA-125d	102,29	46,10	< LD	< LD	17,14	< LD	< LD	0,72	20,10	3,35

Leyenda: CLOR ☐ clorurada, BIC ☐ bicarbonatada, SUL ☐ sulfatada; AR ☐ Archena, CA ☐ Carabaña, TRA ☐ Fuentes del Trampal; d ☐ días

Tabla 6. 2. Concentración de algunos elementos traza para muestras CAR en los ensayos de la investigación (µg/L).

		Al	Ba	Pb	Sb	As	Ni	Co	Cr	V	Zn	Cu
55-65°C	<i>pH 2,5</i>	326,00	665,00	< LD	1,87	19,70	95,60	< LD	< LD	7,57	41,1	4,78
	<i>pH 5,5</i>	439,00	750,20	< LD	1,08	116,00	22,30	< LD	< LD	30,60	26,6	1,45
	<i>pH 6,5</i>	33,20	738,70	< LD	1,97	129,00	< LD	< LD	< LD	35,40	17,6	< LD
	<i>pH 8</i>	220,00	747,40	< LD	1,59	97,50	155,00	< LD	< LD	27,0	39,4	1,36
	<i>pH 10</i>	33,20	611,80	< LD	2,65	35,80	47,80	< LD	< LD	12,20	28,8	6,40
	<i>AR-C₁^T</i>	105,00	113,00	< LD	< LD	31,40	< LD	< LD	< LD	5,60	36,8	10,60
	<i>AR-C₂^T</i>	82,50	84,80	< LD	< LD	44,60	< LD	< LD	< LD	9,30	14,2	5,00
	<i>CA-C₁^T</i>	301,00	66,60	< LD	< LD	237,00	< LD	< LD	< LD	24,90	< LD	< LD
	<i>CA-C₂^T</i>	202,00	107,00	< LD	< LD	153,00	< LD	< LD	< LD	27,00	< LD	< LD
	<i>TRA-C₁^T</i>	256,00	197,00	< LD	< LD	41,90	< LD	< LD	< LD	9,40	12,9	3,10
	<i>TRA-C₂^T</i>	289,00	271,00	< LD	< LD	42,50	< LD	< LD	< LD	9,90	9,6	2,40
25°C	<i>AR-C₁</i>	177,00	126,00	5,10	< LD	27,80	< LD	2,70	< LD	5,00	26,7	8,40
	<i>AR-C₂</i>	83,30	92,90	< LD	< LD	21,90	< LD	< LD	< LD	3,70	32,6	5,00
	<i>CA-C₁</i>	294,00	82,20	< LD	< LD	99,70	< LD	< LD	< LD	9,50	117	< LD
	<i>CA-C₂</i>	113,00	90,30	< LD	< LD	86,70	< LD	< LD	< LD	11,60	< LD	22,90
	<i>TRA-C₁</i>	151,00	142,00	2,60	< LD	35,70	1,20	< LD	< LD	7,20	22,6	5,10
	<i>TRA-C₂</i>	705,00	196,00	2,30	< LD	28,30	2,90	< LD	< LD	6,10	21,9	6,80
	<i>AR-6d</i>	116,29	121,00	< LD	< LD	11,74	< LD	< LD	< LD	1,84	22,25	< LD
	<i>AR-30d</i>	264,29	71,40	< LD	< LD	12,64	< LD	< LD	< LD	2,64	15,35	< LD
	<i>AR-60d</i>	48,29	55,20	< LD	< LD	10,64	< LD	< LD	< LD	2,03	20,85	< LD
	<i>AR-125d</i>	35,29	49,00	< LD	< LD	12,14	< LD	< LD	< LD	2,13	13,55	< LD
	<i>CA-6d</i>	183,29	22,00	< LD	< LD	49,84	< LD	< LD	< LD	< LD	143,75	< LD
	<i>CA-30d</i>	159,29	< LD	< LD	< LD	67,84	< LD	< LD	< LD	< LD	127,75	< LD
	<i>CA-60d</i>	214,29	< LD	< LD	< LD	67,84	< LD	< LD	< LD	< LD	107,75	< LD
	<i>CA-125d</i>	< LD	15,80	< LD	< LD	94,04	< LD	< LD	< LD	6,45	132,75	< LD
	<i>TRA-6d</i>	183,29	104,00	< LD	< LD	16,44	< LD	< LD	< LD	3,34	3,95	< LD
	<i>TRA-30d</i>	188,29	123,00	< LD	< LD	20,24	< LD	< LD	< LD	4,53	5,75	1,82
	<i>TRA-60d</i>	297,29	137,00	< LD	< LD	23,94	< LD	< LD	1,21	4,64	4,14	1,03
	<i>TRA-125d</i>	370,29	153,00	< LD	< LD	26,74	< LD	< LD	2,12	5,36	6,45	1,44

Legenda: CLOR ☐ clorurada, BIC ☐ bicarbonatada, SUL ☐ sulfatada; AR ☐ Archena, CA ☐ Carabaña, TRA ☐ Fuentes del Trampal; d ☐ días.

VI.2. Geodisponibilidad eficaz de los elementos traza y toxicidad potencial

En esta sección se expone cuales son las características geoquímicas de los elementos traza estudiados y su posible implicación en la salud humana. Se aplican los valores de referencia recogidos en la normativa internacional, fundamentalmente basados en las normativas de la OMS (2011) (Organización Mundial de la Salud, WHO en inglés), de la normativa RD 140/2003 española y

de la EPA (2009) (Environmental Protection Agency). Se recogen cuales son las concentraciones más altas obtenidas en los diversos ensayos realizados (geodisponibilidad eficaz) y se evalúa su posible toxicidad tanto por vía tóxica como en caso de ingestión accidental.

VI.2.1. Aluminio

El Al es el tercer elemento más abundante en la Tierra (aproximadamente un 8% del total). Se trata de un elemento con propiedades litófilas y es ligeramente móvil en zonas hipergénicas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). De forma natural suele encontrarse en compuestos que son insolubles pero su solubilidad se incrementa en condiciones ácidas convirtiéndose en tóxico para las especies acuáticas y terrestres. El Al es constituyente de muchos minerales, sobre todo de los silicatos, destacando los feldespatos, micas y bastantes minerales de la arcilla.

Las especies de Al que se encuentran en los suelos son muy dependientes del pH; en ausencia de ligandos, es el pH el que controla su especiación. A pH < 5,0 el catión predominante es Al^{3+} ; a pH 5,0 predominan Al^{3+} , AlOH^{2+} y $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; a pH 5.5 predomina el $\text{Al}(\text{HO})_2^+$ y por encima de 6,2, el $\text{Al}(\text{HO})_4^+$ (Kinraide, 1991; Dobbs et al., 1990).

La OMS no ha determinado el límite máximo de Al en aguas de consumo, pero la EPA limita el contenido de Al en 200 $\mu\text{g/L}$, al igual que el RD/140/2003 de España.

El contenido medio de Al en el tejido de un ser humano de referencia es aproximadamente de $2,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Li, 2000). Los efectos de toxicidad del aluminio causan neurotoxicidad, desórdenes neurodegenerativos (MND) en jóvenes (Islam et al., 1999), y aumenta el riesgo de Alzheimer (OMS 1997; Polizzi et al. 2002). El mecanismo tóxico del aluminio (Repetto et al, 2000) consiste en el empobrecimiento de fosfatos, puesto que reacciona con grupos fosfato libres o unidos a macromoléculas, inhibe la fosforilación y reduce el cociente ATP/ADP. Además puede provocar degeneración neurofibrilar en la corteza cerebral y médula espinal. Aunque el aluminio es relativamente fácil de excretar, cuando el paciente posee desórdenes renales el aluminio puede acumularse en el cerebro y en los huesos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Repetto et al. (2000) indican que también tiende a acumularse en las glándulas adrenales y en el hígado.

En los *ensayos de pH inicial variable* (tabla 6.3) se han manifestado aumentos de concentración de aluminio a pH inicial ácido, sobre todo en los experimentos de la bentonita ARC y la palygorskita MAD, donde se han encontrado las mayores concentraciones de Al. La rápida neutralización del pH provoca que los valores iniciales de este parámetro sean meramente orientativos, ya que el pH de trabajo durante la experimentación se sitúa entre 7,3 y 7,9. Este fenómeno puede justificar el hecho de que haya valores de concentración máximos de Al para BAI-1 y YUN-1 a pH inicial básico. El valor máximo encontrado de Al en los ensayos es de 2144,0 $\mu\text{g/L}$ (muestra ARC) que supera 10,72 veces el contenido máximo marcado por la EPA.

Tabla 6. 3.Valores máximos de Al en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Experimento	Muestras	Al ($\mu\text{g/L}$)	pH inicial
pH	BAI-1	684,00	8
	CAR-1	439,00	5,5
	ARC	2144,00	6,5
	YUN-1	1857,00	10
	MAD	787,00	2,5
	VIC	125,00	5,5

En los *ensayos con distinto anión* (tabla 6.4), el agua clorurada es la que presenta los valores de Al más altos para todas las bentonitas empleadas. La mayor concentración de Al se encuentra en el ensayo clorurado con la bentonita dioctaédrica ESC (1767,0 µg/L) y supone 8,8 veces el contenido marcado por la EPA para el Al.

Tabla 6. 4. Valores máximos de Al en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Al (µg/L)
Aniones	MAG	1701,00
	CAB-2	271,00
	YUN-1	938,00
	ARC	525,00
	ESC	1767,00

En los *ensayos de tiempo de maduración* (tabla 6.5), se observan valores de concentración de Al variables en función del tipo de agua empleada, destacando el mayor contenido en la muestra YUN-2 cuando se emplea agua de Archena (391,3µg/L). Estos valores son más discretos ya que el pH de trabajo no favorece procesos de solubilidad del Al. Destaca también el hecho de que las mayores concentraciones de Al a lo largo de la experimentación suceden a los 6 días en agua de Archena, a los 125 días en Carabaña y a los 30 días en agua de Fuentes del Trampal para la bentonita. En la arcilla común esto sucede a los 30 días en Archena, 60 días en Carabaña y a los 125 días en Fuentes del Trampal. Considerando los límites indicados por la EPA para el Al (200 µg/L), el valor máximo encontrado en los ensayos es 1,95 veces el marcado por la EPA.

Tabla 6. 5. Valores máximos de Al en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	Al (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2/AR	391,30	6	370,30
	YUN-2/CA	320,00	125	220,00
	YUN-2/TRA	356,30	30	291,20
A. común / aguas	CAR-2/AR	264,30	30	248,00
	CAR-2/CA	214,30	60	114,30
	CAR-2/TRA	370,00	125	304,90

En los *ensayos con relación sólido/líquido y temperatura variable* (tabla 6.6), la concentración más alta de Al en los extractos se produce en la bentonita con relación sólido/líquido concentrada y temperatura con agua de Carabaña, que presenta un quimismo más marcado (contenido en Na²⁺ y contenido en SO₄²⁻ y Cl⁻ altos). Este valor supera en 10,02 veces el valor de Al recomendado por la EPA en aguas de consumo (200 µg/L).

En resumen, ninguno de los valores máximos encontrados en los ensayos cumple con la recomendación de la EPA para el Al en aguas de consumo. No obstante, hay que tener en cuenta que los extractos no están preparados para ser ingeridos sino que junto con el sólido, serían aplicados por vía tópica, donde la absorción de elementos traza es mucho más limitada. Por ello se considera que el contenido en el extracto no supone un riesgo para la salud humana. No obstante en caso de ingestión, el contenido máximo de Al en los extractos supera al permitido de 2 a casi 11 veces lo recomendado, por lo que en este caso podría provocar problemas de salud.

Tabla 6. 6. Valores máximos de Al en las distintas muestras del ensayo de relación sólido/líquido y temperatura variable.

Experimento	Muestras	Al (µg/L)	Tipo de Agua
Bentonita	YUN-2 C ₁	627,00	Carabaña
	YUN-2 C ₂	420,00	Carabaña
	YUN-2 C ₁ ^T	2004,00	Carabaña
	YUN-2 C ₂ ^T	427,00	Carabaña
A.Común	CAR-2 C ₁	294,00	Carabaña
	CAR-2 C ₂	705,00	F.Trampal
	CAR-2 C ₁ ^T	301,00	Carabaña
	CAR-2 C ₂ ^T	289,00	F.Trampal

Leyenda: C₁=0,32 g/mL; C₂= 0,10 g/mL; T=60°C

VI.2.2. Bario

El Ba suele encontrarse concentrado en rocas ácidas ígneas y en sedimentos arcillosos. Se trata de un elemento que tiene tendencia a precipitar como sulfato o carbonatos, es fuertemente adsorbido por las arcillas y presenta afinidad por los minerales de Mn que se encuentran en suelos, debido a que puede desplazar fácilmente a otros metales alcalinotérreos adsorbidos. No obstante éstos, también pueden sustituir al Ba en los aluminosilicatos. En la naturaleza el mineral más común es la baritina (BaSO₄), aunque también es frecuente encontrarlo en forma de carbonato de bario, la whiterita (BaCO₃). El Ba además suele encontrarse asociado como impureza a algunos minerales silicatados, en la turmalina y como sustitución isomórfica de Si en mica (Sposito, 1989). Acorde a Mason (1958) el Ba puede estar vinculado a componentes detríticos ya que puede ser capturado fácilmente por minerales potásicos.

Aunque el Ba es fácilmente adsorbido (en especial por óxidos e hidróxidos) es relativamente móvil en la mayoría de suelos. En disolución cuando hay presencia de sulfatos, se reduce considerablemente su concentración por precipitación de baritina (Pluta, 2001). El Ba²⁺ puede formar tanto complejos de esfera interna, como complejos de esfera externa sobre la superficie de arcillas. El mecanismo de complejación de esfera interna se produce cuando el pH del medio es alto y existe alta fuerza iónica (White et al, 1988; Zachara et al., 1993 y 1994; McKinley et al., 1995; Kim et al., 1996). En el caso de la esmectita, se produce en los sitios de carga variable, donde se encuentran los grupos hidroxilo en los bordes del material.

En las aguas la Organización Mundial de la Salud (OMS) regula el nivel de concentración tóxica en 700 µg/L, indicando que este valor es el correspondiente a aguas de consumo, que puede servir como referencia para aguas de "recreo" siempre teniendo en cuenta que el nivel de incorporación al organismo es mucho menor. La EPA propone el límite en 2000 µg/L.

En el ser humano, el Ba está presente en concentraciones variables (0,007 - 0,15 mg·kg⁻¹) siendo el mayor contenido el encontrado en la piel. El bario no es metabolizado por el cuerpo humano, pero puede transportarse metabólicamente o ser incorporado en forma de complejo a los tejidos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). El exceso de Ba provoca un descenso de la concentración de K a niveles celulares, ya que, aparentemente presentan un radio iónico similar. Los efectos tóxicos incluyen desórdenes digestivos, desórdenes en el tracto respiratorio, inhibición de la mineralización de los huesos, hipertensión, anomalías en el ritmo cardíaco o incluso efectos carcinogénicos. La toxicidad de las sales de bario dependen de su solubilidad en agua; compuestos muy solubles como BaCl₂ y Ba(NO₃)₂ (Fernández y Fidalgo, 1998) son muy tóxicos y pueden provocar

hipertensión y anomalías en el ritmo cardíaco. La exposición prolongada a partículas de polvo con bario o partículas con compuestos de bario pueden provocar baritosis, una dolencia pulmonar que provoca irritación.

Los *ensayos a pH inicial variable* (tabla 6.7) presentan contenidos de Ba máximos en la arcilla común CAR-1 (7502 µg/L), que superan ampliamente los valores recogidos por la OMS (700 µg/L) y la EPA (2000 µg/L). De las arcillas estudiadas solo BAI-1 y VIC presentan concentraciones claramente por debajo de la normativa. Las diferencias de concentración recogidas en la tabla 6.7 están relacionadas con la mayor geodisponibilidad potencial del material de partida.

Tabla 6. 7. Valores máximos de Ba en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Experimento	Muestras	Ba (µg/L)	pH inicial
pH	BAI-1	185,00	8
	CAR-1	7502,00	5,5
	ARC	2654,00	10,0
	YUN-1	1220,00	8
	MAD	3598,00	8
	VIC	314,00	5,5

Los *ensayos con distinto anión* (tabla 6.8), presentan como concentración máxima, la encontrada en la muestra dioctaédrica ARC (2913 µg/L), que supera los valores recogidos por la OMS y por la EPA. No obstante es destacable el hecho de que los valores máximos encontrados para el resto de bentonitas ensayadas, presentan valores que entran dentro de la normativa de la EPA.

Tabla 6. 8. Valores máximos de Ba en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Ba (µg/L)
Aniones	MAG	1202,00
	CAB-2	990,00
	YUN-1	1250,00
	ARC	2913,00
	ESC	1950,00

En los *ensayos de tiempo de maduración* (tabla 6.9) puede observarse que los experimentos con agua de Archena y Carabaña movilizan su mayor contenido de Ba a los 6 días de experimentación, especialmente en la bentonita, como consecuencia del desplazamiento que provoca la concentración de Na²⁺. Con la arcilla común la mayor movilización de Ba se ha observado con agua de Fuentes del Trampal al final del ensayo. Los valores obtenidos no superan los propuestos por la OMS y la EPA (700 µg/L y 2000 µg/L, respectivamente).

En los *ensayos con relación sólido/líquido y temperatura variable* (tabla 6.10) se observa que las mayores concentraciones de Ba se encuentran en los ensayos con agua de Archena para la bentonita y con aguas de Fuentes del Trampal para la arcilla común. De todos los resultados, la concentración máxima se ha encontrado en la bentonita, ya que el Ba puede adsorberse y coprecipitar en presencia de carbonatos, en mayor proporción en la arcilla común. No obstante, la concentración máxima de Ba en los ensayos es inferior las concentraciones máximas recomendadas

por la OMS y la EPA (700 µg/L y 2000 µg/L respectivamente), lo que indica que las aguas serían aptas incluso en caso de ingestión accidental, sin repercutir en ningún riesgo para la salud.

Tabla 6. 9. Valores máximos de Ba en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	Ba (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2-AR	340,00	6	269,40
	YUN-2-CA	93,00	6	73,00
	YUN-2-TRA	46,10	125	41,90
A. común / aguas	CAR-2-AR	121,00	6	50,40
	CAR-2-CA	70,00	6	50,00
	CAR-2-TRA	153,00	125	148,80

Tabla 6. 10. Valores máximos de Ba en las distintas muestras del ensayo de relación sólido/líquido y temperatura variable.

Experimento	Muestras	Ba (µg/L)	Tipo de agua
Bentonita	YUN-2 C ₁	427,00	Archena
	YUN-2 C ₂	334,00	Archena
	YUN-2 C ₁ ^T	471,00	Archena
	YUN-2 C ₂ ^T	451,00	Archena
A.Común	CAR-2 C ₁	142,00	F. Trampal
	CAR-2 C ₂	196,00	F.Trampal
	CAR-2 C ₁ ^T	197,00	F.Trampal
	CAR-2 C ₂ ^T	271,00	F.Trampal

En resumen y comparando los resultados con las recomendaciones de la OMS y la normativa americana EPA, los extractos de los ensayos de tiempo de maduración y relación sólido líquido y temperatura variable no presentan riesgo para la salud en caso de ingestión accidental, al igual que en los extractos de los ensayos con distinto anión (a excepción del extracto de concentración máxima de ARC) y los extractos BAI-1 y VIC en los ensayos de pH variable. No obstante, las concentraciones encontradas no son excesivamente altas y no supondrían un problema de toxicidad a la hora de su administración por vía tópica.

VI.2.3. Arsénico

El As es un elemento ampliamente encontrado en la naturaleza, sobre todo en los sedimentos arcillosos donde puede hallarse en altas concentraciones. Está asociado a menas de minerales de arsénico donde aparece en forma de aniones As^{2-} y As^{3-} . Forma minerales frecuentemente ligados al azufre como la arsenopirita ($FeAsS$), orpimente (As_2S_3) y realgar (AsS). Además, es el único elemento que forma oxianiones sensibles a los valores de pH típicos de aguas subterráneas (pH 6,5-8,5) tanto en condiciones oxidantes como reductoras (Smedley y Kinniburgh, 2002). En condiciones ácidas se favorece la formación de orpimente, realgar y otros minerales coprecipitados de As (Cullen y Reimer, 1989).

Su comportamiento geoquímico es similar al del P, ya que tienen el mismo radio iónico (Goldschmidt, 1954). Algunos autores (Montgomery, 1985; Cotton y Wilkinson, 1999; Jimenez et al., 2005; Brookins, 1988; Yan et al., 2000) indican que en suelos ácidos predomina como $H_3AsO_3^0$ y a

valores de pH más altos (>9,0) la forma más habitual es H_2AsO_3^- . En ambientes oxidantes, el As^{5+} se presenta principalmente como H_2AsO_4^- (pH < 7,0) o como HAsO_4^{2-} (pH > 7,0).

En solución, ya que numerosos compuestos de arsénico son solubles en agua (Adriano, 1986, Marín, 1996; Nicolli, 1989), las formas aniónicas AsO_2^- , HAsO_4^{2-} y $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$ predominan a pesar de que también existen las formas As^{3+} y As^{5+} (Kabata-Pendias and Sadurski, 2004). Las especies catiónicas son fácilmente adsorbidas en minerales de la arcilla y en oxi/hidróxidos de Fe (Bhattacharyya et al., 2002; Gomes y Silva, 2006; Wolthers, 2003; Giménez et al., 2007; Wang et al., 2006; Hu et al., 1988 y 2012, Goldberg, 1986; Manning y Goldberg, 1996; Hiemstra y van Riemsdijk, 1996; De Vitre et al., 1991; Sullivan y Aller, 1996) y Mn sobre todo a pH básico, así como en compuestos orgánicos. Brechbühl et al., (2012) indican que As(III) y As(V) forman complejos de esfera interna con los grupos hidroxilo de la superficie de los óxidos de hierro, confirmado por Catalano et al. (2008) en hematites. Xu et al. (1988) han confirmado que a pH alto se produce un descenso en la adsorción de As^{5+} en hematites. Se ha encontrado también que el arsénico puede sorberse en los bordes de las arcillas y en la superficie de la calcita (Goldberg y Glaubig, 1988; Galán y Romero, 2008). Además, el arsénico puede sustituir a Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} y Ti^{4+} en muchas estructuras minerales (Smedley y Kinniburgh, 2002).

La normativa de la EPA y de la OMS fijan el valor máximo permitido de arsénico en aguas de consumo en 10 µg/L. El RD 140/2003 de España fija el mismo valor.

En el cuerpo humano, el arsénico puede absorberse por vía oral, inhalatorio y dérmica. Se acumula rápidamente en hígado, riñón y pulmón, y definitivamente en pelo, uñas, dientes, piel, huesos, estómago, intestino, tiroides, epidídimo y cristalino (Repetto et al., 2000). A nivel celular, el As^{3+} , se une a grupos sulfhidrilo e inhibe enzimas (p.ej. piruvato deshidrogenasa, responsable indirecto del aumento de glucogenólisis y disminución de hidratos de carbono). El As^{5+} sustituye al fosfato, inhibe la glucogenólisis y desacopla la fosforilación oxidativa.

Los *ensayos a pH inicial variable* (tabla 6.11) muestran la mayor concentración de As en la muestra CAR-1, que presenta mayor geodisponibilidad potencial (21,50 µg/g) ya que presenta minerales carbonatados y hematites a los que puede estar asociado el As. El tratamiento con agua clorurada sódica puede desplazar de sitios de intercambio o adsorción al As, movilizándolo. Comparando los resultados con los valores propuestos por la EPA y la OMS como tóxicos (10 µg/L), solamente los extractos con concentración máxima de As asociados a BAI-1, YUN-1 y MAD cumplirían con las recomendaciones de la OMS y la normativa de la EPA.

Tabla 6. 11. Valores máximos de As en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Experimento	Muestras	As (µg/L)	pH inicial
pH	BAI-1	3,80	10
	CAR-1	129,00	6,5
	ARC	40,60	6,5
	YUN-1	6,50	2,5
	MAD	8,80	10
	VIC	21,90	5,5

Los *ensayos con distinto anión* (tabla 6.12), presentan el contenido máximo de As en la bentonita ESC (en el tratamiento bicarbonatado), que además es la bentonita que presenta mayor geodisponibilidad potencial de As (28,10 µg/g). Comparado con los valores descritos como límite por

la OMS y la EPA, el contenido de ESC no cumple con la normativa (es 20 veces mayor). De hecho, en base a estos valores máximos, solamente los ensayos con MAG y YUN-1 cumplen con las recomendaciones de la OMS y la normativa de la EPA.

Tabla 6. 12. Valores máximos de As en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	As (µg/L)
Aniones	MAG	6,00
	CAB-2	22,70
	YUN-1	8,60
	ARC	71,10
	ESC	205,00

En los ensayos *de tiempo de maduración* (tabla 6.13) se observa que los contenidos máximos se encuentran en los extractos de ensayos con agua de Carabaña, como resultado del desplazamiento de As por parte del Na. Los valores encontrados en la arcilla común son mayores que los de la bentonita y el valor máximo encontrado en toda la experimentación se encuentra en la arcilla común con agua de Carabaña. Este valor (94 µg/L) supera casi 10 veces el contenido máximo recomendado por la OMS y fijado por la EPA (10 µg/L). Solo la muestra YUN-2 con agua de Archena, cumpliría con la normativa descrita.

Tabla 6. 13. Valores máximos de As en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	As (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2/AR	7,90	125	2,60
	YUN-2/CA	21,90	125	16,90
	YUN-2/TRA	17,40	125	12,70
A. común / aguas	CAR-2/AR	12,60	30	7,50
	CAR-2/CA	94,00	125	89,00
	CAR-2/TRA	26,70	125	22,00

En los *ensayos con relación sólido/líquido y temperatura variable* (tabla 6.14) la concentración máxima en todos los ensayos se produce empleando aguas de Carabaña; las bentonitas presentan menores concentraciones máximas. Concretamente el contenido máximo en As se ha encontrado en la arcilla común con relación sólido/líquido concentrada y temperatura (237 µg/L). Prácticamente ninguno de los extractos (a excepción de la arcilla común con relación sólido/líquido concentrada y 25°C cumple con los valores propuestos por la EPA y la OMS (10 µg/L).

Tabla 6. 14. Valores máximos de As en las distintas muestras del ensayo de relación sólido/líquido y temperatura variable.

Experimento	Muestras	As (µg/L)	Tipo de agua
Bentonita	YUN-2 C ₁	23,20	Carabaña
	YUN-2 C ₂	29,40	Carabaña
	YUN-2 C ₁ ^T	27,20	Carabaña
	YUN-2 C ₂ ^T	31,30	Carabaña
A.Común	CAR-2 C ₁	9,90	Carabaña
	CAR-2 C ₂	86,70	Carabaña
	CAR-2 C ₁ ^T	237,00	Carabaña
	CAR-2 C ₂ ^T	153,00	Carabaña

En resumen, solamente los extractos de BAI-1, YUN-1 y MAD en el ensayo de pH variable, los extractos de MAG y YUN-1 en los ensayos de aniones, el extracto de YUN-2 con agua de Archena en los experimentos de tiempo de maduración y el extracto de arcilla común con relación sólido/líquido concentrada y temperatura ambiente cumplen la normativa de la EPA y la recomendación de la OMS. Por tanto, éstas no supondrían un problema de toxicidad en el caso de ingestión accidental de estos extractos. Aun así, las concentraciones encontradas en el resto de extractos no son muy altas y no supondrían un problema de toxicidad a la hora de su administración vía tópica. De hecho, la *Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics* canadiense (Health Canadá, 2012) indica que el nivel de fondo máximo de As en productos cosméticos es de 3 µg/g, muy superior al encontrado en los extractos.

VI.2.4. Antimonio

El Sb suele encontrarse en rocas ígneas y en rocas arcillosas. Tiene propiedades calcofílicas y también tiene tendencia a combinarse con facilidad con sulfuros. El mineral más común es la estibina (o antimonita). El Sb puede reemplazar muchas veces al arsénico aunque su radio iónico es diferente; también se encuentra asociado a minerales de As y a muchos otros minerales, sobre todo de Cu, Ag y Pb (Adriano, 1986; Prieto, 1998; Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

En suelos y sedimentos se trata de un metal ligeramente móvil ya que se retiene con mucha fuerza a partículas que contienen Fe, Mn y Al. También es fácilmente adsorbido en presencia de oxoaniones, sobre todo a pH bajo (Bhattacharya et al. 2002; Filella et al. 2002; Smedley y Kinniburgh 2002).

En ambientes acuáticos, el Sb puede presentarse en los dos estados de oxidación y su comportamiento depende en gran medida del potencial redox (Andreae, 1983). Sin embargo, en contra del equilibrio químico teórico, se ha indicado que la concentración de Sb⁵⁺ es varios órdenes de magnitud mayor a la de Sb³⁺ (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

La OMS (2011) ha establecido un contenido de Sb en aguas de consumo de 20 µg/L; la EPA lo establece en 6 µg/L, y el RD 140/2003 de España lo establece en 5 µg/L.

En el ser humano el antimonio se absorbe lentamente cuando se ingiere. La mayoría de compuestos de Sb son irritantes gastrointestinales. El antimonio se acumula en el tejido pulmonar, glándula tiroidea, glándulas adrenales, riñones e hígado. Las especies trivalentes suelen acumularse en las células sanguíneas e hígado y las pentavalentes en el plasma sanguíneo (Gad, 2005). La toxicidad del Sb en aguas es similar a la del As y es función del estado de oxidación en el que se encuentra. Se cree que el Sb puede complejarse con grupos sulfhidrilos de enzimas esenciales y otras proteínas, y análogamente inhibir la producción de energía necesaria para las funciones celulares (Gad, 2005). Shotyk et al. (2004) también han demostrado que el Sb es un veneno acumulativo. Abbaspour y Baramakeh (2005) indican que los efectos sobre la salud más típicos son diarrea, nefropatías, encefalopatías, problemas mutagénicos y carcinogénicos, anemia, problemas cardíacos y dolor articular y/o muscular.

En los *ensayos a pH variable* (tabla 6.15), los extractos máximos presentan valores que son inferiores tanto a las recomendaciones de la OMS (20 µg/L), RD 140/2003 (5 µg/L), como a la normativa de la EPA (6 µg/L).

Tabla 6. 15. Valores máximos de Sb en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Muestras	Sb ($\mu\text{g/L}$)	pH inicial
BAI-1	4,70	10
CAR-1	2,00	6,5
ARC	1,50	2,5
YUN-1	1,10	2,5
MAD	2,10	8
VIC	1,20	6,5

En cuanto a los *ensayos con distinto anión* (tabla 6.16), ocurre de manera similar a los ensayos anteriormente descritos, puesto que las concentraciones máximas de los extractos son muy inferiores a los límites de la EPA, RD 140/2003 y a las recomendaciones de la OMS.

Tabla 6. 16. Valores máximos de Sb en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Sb ($\mu\text{g/L}$)
Aniones	MAG	0,60
	CAB-2	0,50
	YUN-1	0,50
	ARC	2,30
	ESC	0,70

Los extractos de los *ensayos de tiempo de maduración* así como los de los *ensayos con relación sólido/líquido y temperatura variable* presentan concentraciones de Sb inferiores al límite de detección, por lo que también entran dentro de los valores recogidos en la EPA, RD 140/2003 y en la OMS.

En resumen, todos los extractos ensayados presentan concentraciones inferiores a las limitadas por las normativas consultadas. Por tanto, en caso de ingestión accidental no supondría toxicidad manifiesta de Sb que dañara al organismo. Además, las muy bajas concentraciones de Sb indican que no existe riesgo en caso de emplearse vía tópica. La *Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics* canadiense (Health Canadá, 2012) recoge como valor máximo de fondo 5 $\mu\text{g/g}$ para el Sb, una concentración muy superior a la hallada en los experimentos.

VI.2.5. Plomo

El Pb es un contaminante persistente, dañino para el ser humano y el ecosistema. Se presenta principalmente en los minerales galena (PbS), anglesita (PbSO_4) y cerusita (PbCO_3). La concentración en suelos suele ser relativamente baja, asociándose a silicatos y magnetita e inclusiones en sulfuros y fosfatos (Adriano, 1986). Sposito (1989) indica que el Pb puede sustituir isomórficamente a K en feldespatos y micas, a Ca en feldespatos, piroxenos y fosfatos, y de Fe y Mn en óxidos. La abundancia en los sedimentos está directamente asociada al contenido de fracción arcilla y en general con las fracciones granulométricas finas. Se trata de un elemento que se moviliza lentamente, pero su solubilidad puede incrementarse con algunos parámetros como la acidez o la formación de complejos organometálicos de Pb.

Habitualmente se encuentra en forma de especies catiónicas como Pb^{2+} , $PbCl^+$, $PbOH^+$, y como especies aniónicas en forma de $PbCl_3^-$ y $Pb(CO_3)_2^{2-}$ (Kabata-Pendias y Sadurski, 2004). Se produce adsorción de Pb sobre partículas arcillosas en pH comprendidos entre 5 y 7 (Domenech, 1995; Navarro et al., 1998). Además, el Pb reacciona con óxidos e hidróxidos de Fe y Mn, fijándolo (Galán et al., 2008, Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). También puede precipitar en forma de hidróxido ($Pb(OH)_2$) cuando se produce un aumento de pH (Doménech, 1995; Navarro et al., 1998). Puls et al. (1991) y Kotuby-Amacher y Gambrell (1988) han demostrado que se produce un descenso de la sorción de Pb en presencia de ligandos complejantes y en presencia de cationes competidores, aumentando su movilidad.

En el agua de mar, el Pb aparece como $PbCO_3$ disuelto y $PbCl_2$, pero en aguas superficiales y subterráneas las especies más comunes son Pb^{2+} , $PbOH^+$, $PbHCO_2^+$ y $PbSO_4^0$ (Witczak and Adamczyk, 1995). La presencia (muy habitual) de aniones cloruro y sulfato en aguas superficiales a pH alcalino provoca la precipitación de sales de plomo insolubles (Galán y Romero, 2008; Laxen y Harrison, 1983). La presencia de carbonatos también afecta a la movilidad del Pb, disminuyéndola (McLean y Bledsoe, 1992; Galán y Romero, 2008; González et al., 2011).

La OMS considera que la concentración máxima permitida de Pb en aguas de consumo es de 10 $\mu g/L$, mientras que la EPA indica en su normativa un contenido máximo de 15 $\mu g/L$. El RD 140/2003 de España fija la concentración máxima (hasta el 11 de Diciembre de 2013) en 25 $\mu g/L$.

En el cuerpo humano, la principal vía de acceso es la respiratoria y la digestiva. El Pb se distribuye unido a los eritrocitos y se acumula en hueso, riñón, hígado, músculo y cerebro (Repetto et al., 2000). El Pb ataca principalmente al sistema nervioso, pero además provoca nefrotoxicidad, inmunotoxicidad, carcinogenicidad, hematotoxicidad, gastrotoxicidad y embriotoxicidad debido a su gran capacidad para producir complejos con grupos sulfhidrilo, carboxílicos y fosfatos (Carretero y Pozo, 2007).

Los *ensayos a pH inicial variable* recogidos en la tabla 6.17 indican que el valor máximo encontrado es de 12,3 $\mu g/L$ en la muestra ARC. Esta concentración se sitúa por encima de la marcada por la OMS, pero entra dentro del rango de la EPA y el RD 140/2003; no obstante la diferencia es tan pequeña (10 $\mu g/L$ y 12,3 $\mu g/L$) que prácticamente podría considerarse en el rango aceptable.

Tabla 6. 17. Valores máximos de Pb en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Experimento	Muestras	Pb ($\mu g/L$)	pH inicial
pH	BAI-1	4,20	5,5
	CAR-1	<2	-
	ARC	12,30	8
	YUN-1	11,30	2,5
	MAD	<2	-
	VIC	<2	-

En los *ensayos con distinto anión* (Tabla 6.18) los resultados presentan una cierta similitud a los encontrados en los ensayos a distinto pH inicial. El contenido en Pb más alto encontrado es el de ARC (16,6 $\mu g/L$) correspondiente al ensayo con aguas sulfatadas. Este valor no supera al recogido por el RD 140/2003 (25 $\mu g/L$), pero sí supera al valor establecido por la OMS (10 $\mu g/L$) y al establecido

por la EPA (15 µg/L), pero con respecto a este último la diferencia es tan escasa que podría situarse en el límite de la aceptabilidad.

Tabla 6. 18. Valores máximos de Pb en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Pb (µg/L)
Aniones	MAG	2,00
	CAB-2	2,00
	YUN-1	3,40
	ARC	16,60
	ESC	2,50

Para los *ensayos de tiempo de maduración y de distinta relación sólido/líquido y temperatura*, la concentración de Pb es inferior al límite de detección, por lo que cumple en todos los casos los parámetros establecidos por la OMS y la EPA.

En resumen, la concentración de Pb en los extractos de los ensayos a pH variable entran de manera aproximada dentro de la limitación de la OMS para Pb; los extractos de los ensayos con distintos aniones entran dentro de la recomendación de la OMS excepto el extracto de ARC, y el resto de ensayos presentan valores por debajo del límite de detección. Por tanto no constituyen un peligro en el caso de ingestión accidental y, sobre todo no constituyen una fuente de toxicidad en el caso de aplicación por vía tópica. Además, la *Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics* (Health Canadá, 2012) recoge un valor máximo en cosméticos de 10 µg/g, muy superior a la concentración encontrada en los ensayos.

VI.2.6. Uranio

Su principal fuente son los yacimientos de uraninita (UO₂). El U presenta varios estados de oxidación (III, IV, V y VI). Es frecuente encontrar a los dos primeros estados de oxidación en soluciones acuosas como U³⁺ y U⁴⁺, mientras que los dos últimos lo hacen como UO²⁺ y UO₂²⁺. Las fases de uranio, en general, son poco solubles, las especies dominantes en aguas son el U⁴⁺ y el UO₂²⁺ (uranilo), éste último es soluble a pH básico. Además en presencia de carbonatos puede formar el complejo UO₂(CO₃)⁴⁻ (Flurry y Harsh, 2000; Koroleva y Mangini, 2004) que no es reactivo en condiciones oxidantes. Este complejo puede difundirse hacia el sólido y realizar procesos de reducción, adsorberse o precipitar en forma de UO₂ (uraninita), U₃O₇, o U₃O₈ (Klinkhammer y Palmer, 1991; Wignall y Maynard, 1993; Crusius et al., 1996; Zheng et al., 2000; Morford et al., 2001; Chaillou et al., 2002; McManus et al., 2005; Tribovillard et al., 2006).

La OMS ha determinado como valor máximo permitido de U en aguas de consumo la concentración de 15 µg/L, mientras que la EPA lo establece en 30 µg/L.

En el cuerpo humano su entrada al organismo suele realizarse mediante ingesta de agua o comida contaminadas por este elemento. Habitualmente su incorporación se realiza en forma de ion uranilo y su toxicidad depende del pH. Se considera que los riñones son el principal objetivo de la toxicidad química del uranio. Cuando éste entra en el torrente sanguíneo un 40% del uranio en el plasma se compleja con transferrina, mientras que el 60% restante se encuentra formando complejos con carbonatos o bicarbonatos que son filtrados por los glomérulos renales, donde al

acercarse a los túbulos se disocia con el descenso de pH. Ese descenso de pH libera al ion uranilo que puede interaccionar con otras especies complejantes (Hahn y Guilmette, 2005) y alterar la permeabilidad de la membranas próximas a los túbulos provocando daño renal. Además puede provocar disfunción hepática (Carretero y Pozo, 2007).

En el *ensayo con distinto pH inicial* (tabla 6.19), todas las concentraciones máximas encontradas son inferiores tanto al límite de la OMS como de la EPA.

Tabla 6. 19. Valores máximos de U en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Experimento	Muestras	U (µg/L)	pH inicial
pH	BAI-1	5,70	6,5
	CAR-1	0,50	8
	ARC	2,10	2,5
	YUN-1	1,90	5,5
	MAD	1,10	5,5
	VIC	2,40	2,5

En los ensayos con distinto anión (tabla 6.20), la concentración máxima de U se halla principalmente en las bentonitas magnéticas, destacando la muestra MAG (52,9 µg/L) que supera la concentración máxima establecida tanto por la OMS como por la EPA. La concentración máxima de U en YUN-1 presenta 37 µg/L, superando también los valores de la OMS y la EPA. El resto de las muestras presenta concentraciones máximas de U que se sitúan por debajo de la normativa EPA, pero no de la OMS.

Tabla 6. 20. Valores máximos de U en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	U (µg/L)
Aniones	MAG	52,90
	CAB-2	21,60
	YUN-1	37,00
	ARC	15,80
	ESC	18,90

La concentración máxima de U en los *experimentos de tiempo de maduración* (tabla 6.21) se ha encontrado en el extracto de la muestra CAR-2 al emplear agua de Carabaña (59,1µg/L) que casi dobla la establecida por la EPA (30 µg/L) y cuadruplica la establecida por la OMS (15 µg/L). No obstante el extracto de CAR-2 con agua de Archena cumple con la normativa EPA, y los extractos de Fuentes del Trampal (tanto en bentonita como en arcilla común) entran dentro del rango de la OMS.

Tabla 6. 21. Valores máximos de U en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	U (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2/AR	44,40	6	43,90
	YUN-2/CA	55,80	125	50,80
	YUN-2/TRA	8,70	125	8,60
A. común / aguas	CAR-2/AR	28,90	125	28,40
	CAR-2/CA	59,10	125	54,10
	CAR-2/TRA	3,40	125	3,30

En los *experimentos con relación sólido/líquido y temperatura variable* (tabla 6.22), la concentración más alta de U en extractos es la correspondiente a la bentonita con relación sólido/líquido concentrada y temperatura (61,4 µg/L), un valor 2 veces mayor al propuesto por la EPA y 4 veces mayor al de la OMS. Sin embargo los valores máximos encontrados para los experimentos de relación sólido/líquido diluida, tanto la bentonita como la arcilla común, entran dentro del rango de aceptabilidad de la EPA.

Tabla 6. 22. Valores máximos de U en las distintas muestras del ensayo de relación sólido/líquido y temperatura variable.

Experimento	Muestras	U (µg/L)	Tipo de agua
Bentonita	YUN-2 C ₁	25,50	Carabaña
	YUN-2 C ₂	11,10	Carabaña
	YUN-2 C ₁ ^T	61,40	Carabaña
	YUN-2 C ₂ ^T	20,00	Carabaña
A.Común	CAR-2 C ₁	51,20	Carabaña
	CAR-2 C ₂	22,60	Carabaña
	CAR-2 C ₁ ^T	46,50	Carabaña
	CAR-2 C ₂ ^T	27,20	Carabaña

En resumen, todos los extractos de los ensayos a diferente pH cumplen con la normativa tanto de la EPA como las recomendaciones de la OMS; en los ensayos con distinto anión, todos cumplirían excepto YUN-1; en los ensayos de tiempo de maduración todos los extractos de Fuentes del Trampal cumplen con la normativa de la OMS y la EPA, y CAR-2 con agua de Archena cumple solamente con la EPA (menos restrictiva); por último en los ensayos de relación sólido/líquido y temperatura variable solamente los experimentos con relación sólido/líquido diluida cumplen con la normativa EPA. Aunque por vía tópica no habría problemas de toxicidad por lo bajo de los contenidos, la ingestión accidental de alguno de los extractos podría tener consecuencias nocivas.

VI.2.7. Cobalto

El Co aparece principalmente en la corteza terrestre en las rocas máficas ricas en minerales ferromagnesianos. Tiene carácter siderófilico y forma minerales con S, As y Se. Los minerales más comunes son la cobaltita (CoAsS), esmaltita (CoAs₂₋₃) y linneita (Co₃S₄) (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Puede sustituir isomórficamente a Mn en óxidos y al Fe en piroxeno, anfíbol y micas (Sposito, 1989).

El cobalto tiene tendencia a acumularse en los óxidos hidratados de Fe y Mn en suelos (Bradl, 2004; Galán y Romero, 2008), correlacionándose con el contenido en arcilla (Tiller, 1969). Kabata-Pendias (1973) ha indicado que la esmectita y los oxi-hidróxidos amorfos de Fe-Al presentan una gran capacidad de sorción de Co. Las especies habituales en soluciones de suelos son el Co²⁺, Co³⁺, CoOH⁺ y Co(OH)₃⁻, aunque también es habitual el complejo Co(OH)₂⁰ (Kabata-Pendias y Sadurski, 2004).

En aguas el cobalto aparece en dos estados de oxidación (+2 y +3). El segundo es muy reactivo y se adsorbe y deposita rápidamente en los sedimentos. La presencia de ligandos orgánicos y de aniones, así como de pH y potencial redox controlan la especiación del Co en aguas y sedimentos. Hodgson (1960) ha demostrado que hay dos formas de enlace entre el Co y la montmorillonita; una primera forma se caracteriza por ser lentamente dissociable y parece ligarse a una monocapa por quimisorción. En este enlace se podría intercambiar con Zn²⁺, Cu²⁺ o con otro Co²⁺, pero no con iones de tipo Ca²⁺, Mg²⁺ o NH₄⁺. La segunda forma de enlace del Co no sería

disociable y el autor opina que o entra en la red cristalina o se incluye en el precipitado de otra fase distinta.

En aguas de consumo, la mayoría de países no han establecido un límite para el Co, aunque algunos países como Rusia está establecido en $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Reimann y Caritat, 1998). En el cuerpo humano, el cobalto es un elemento tóxico/esencial considerado como oligoelemento que interviene en la formación y acción de los glóbulos rojos (Carretero y Pozo, 2007), ya que es principal elemento traza constituyente de la vitamina B12 (cianocobaltamina) que protege contra la anemia perniciosa (Gad, 2005). La deficiencia de Co en el organismo provoca anemia, enfermedad del hígado blanco y anorexia (Carretero y Pozo, 2007; Gad, 2005; Plumlee y Ziegel, 2003), mientras que el efecto tóxico provoca cardiomiopatías, policitemia (Carretero y Pozo, 2007; Gad, 2005), hipotiroidismo, fallo pancreático y algunos tipos de cáncer (Plumlee y Ziegel, 2003).

En el *ensayo a distinto pH inicial* (tabla 6.23), el valor de Co máximo se ha encontrado en la muestra BAI-1 ($2096 \mu\text{g/L}$). En ausencia de valores de concentración máximos de Co definidos por la EPA o la OMS, se tomará como referencia el límite empleado en Rusia (EU-Russia Cooperation Programme, 2009) que es de $100 \mu\text{g/L}$ en las aguas de consumo. En base a ese límite el extracto con concentración máxima de Co en BAI-1, CAR-1 y MAD no cumplen con la normativa rusa; de hecho solamente los extractos VIC y YUN-1 cumplirían con este valor límite.

Tabla 6. 23. Valores máximos de Co en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Experimento	Muestras	Co ($\mu\text{g/L}$)	pH inicial
pH	BAI-1	2096,00	8
	CAR-1	157,00	2,5
	ARC	92,60	2,5
	YUN-1	4,30	8
	MAD	186,00	5,5
	VIC	5,10	5,5

En el ensayo con distinto anión (tabla 6.24), el valor máximo se ha encontrado en uno de los extractos de la bentonita ESC ($70,9 \mu\text{g/L}$), en consecuencia todas las concentraciones de Co máximas en los extractos son inferiores al valor máximo ruso.

Tabla 6. 24. Valores máximos de Co en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Co ($\mu\text{g/L}$)
Aniones	MAG	25,70
	CAB-2	10,70
	YUN-1	3,50
	ARC	10,30
	ESC	70,90

En los ensayos de tiempo de maduración (tabla 6.25), todos los extractos presentan un contenido en Co inferior al límite de detección (lo que indica retención en el sólido) a excepción de los ensayos de Fuentes del Trampal que presentan valores muy pequeños ($<0,1 \mu\text{g/L}$) y que pueden considerarse prácticamente inexistentes.

Tabla 6. 25. Valores máximos de Co en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	Co (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2/AR	-	-	-
	YUN-2/CA	-	-	-
	YUN-2/TRA	0,10	6	-5,50
A. común / aguas	CAR-2/AR	-	-	-
	CAR-2/CA	-	-	-
	CAR-2/TRA	0,08	125	-5,52

En los *experimentos con relación sólido/líquido y temperatura variable* el contenido en Co se encuentra por debajo del límite de detección, por lo que no puede plantear ningún riesgo para la salud humana, en caso de ingestión accidental o aplicación por vía tópica.

En resumen, los extractos de los ensayos con diferente anión, tiempo de maduración y relación sólido/líquido y temperatura variable presentan concentraciones inferiores a la marcada por la normativa (en este caso, la rusa). En los extractos del ensayo de pH inicial variable solamente VIC y YUN-1 cumplen con la normativa. En el resto de los extractos podría haber problemas por ingestión accidental, especialmente en el caso de BAI-1, aunque por vía tópica los efectos serían irrelevantes. Algunos autores (Basketter et al., 2003; Corazza et al., 2009; Al-Dayel et al., 2011) recogen la recomendación de que el contenido máximo de Co sea de 5 µg/g en cosméticos concentración a partir de la cual se han encontrado problemas de dermatitis o alergias. Este valor es sin duda mucho más alto que las concentraciones recogidas en los ensayos para este elemento traza.

VI.2.8. Níquel

El Ni tiene afinidad tanto calcofílica como siderofílica. Se presenta en minerales poco frecuentes como millerita (NiS) y nickelita (NiAs), aunque también forma sulfuros y sulfoarseniuros con Fe y Co. Está asociado a diversos minerales con Fe (olivino, piroxeno y anfíbol) a los que susutituye isomórficamente, además se presenta como inclusiones de sulfuros en silicatos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007; Sposito, 1989).

El níquel tiene tendencia a retenerse en los óxidos de Fe y Mn (Galán y Romero, 2008, Martínez y Motto, 2000; Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Además, los minerales de la arcilla y en particular las esmectitas presentan una buena capacidad para fijar este metal (Dähn et al., 2003).

En los sistemas acuáticos suele presentarse en forma soluble, y sólo una baja proporción forma complejos no muy estables (Rosas, 2001). El anión Ni^{2+} es fácilmente desplazado de los sitios por intercambio de los minerales arcillosos, por lo que se le considera un elemento químico muy móvil en medio acuoso y forma numerosas sales que son solubles en agua (Doménech, 1995; Marín, 1996). Abollino et al. (2008) remarcan que el aumento de la concentración de Ni^{2+} provoca efectos de competición en el mecanismo de sorción con los propios iones de Ni. El níquel también puede formar complejos estables con ligandos orgánicos, pero no es tan frecuente que esto ocurra con ligandos inorgánicos, presentando afinidad por $\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NH}_3$ (Adriano, 1986).

En aguas de consumo, hay establecidos varios límites en función del país. La OMS recomienda 20 µg/L al igual que el RD 140/2003 de España.

En el cuerpo humano, el níquel es irritante para la piel. Altos contenidos de Ni en los tejidos puede interferir con el metabolismo de Cu y Zn. Además es capaz de cruzar las membranas celulares

a través de los canales de calcio y competir con éste por receptores específicos (Gad, 2005). Además provoca efectos de inmunotoxicidad y carcinotoxicidad (Carretero y Pozo, 2007).

En los ensayos a *pH inicial variable* (tabla 6.26), el contenido máximo encontrado de Ni ha sido en el ensayo con la muestra BAI-1 (1278 µg/L, que es muy superior al marcado por la OMS y RD 140/2003 (20 µg/L). De hecho, todos los valores máximos de Ni en los extractos del ensayo presentan concentraciones superiores.

Tabla 6. 26. Valores máximos de Ni en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Experimento	Muestras	Ni (µg/L)	pH Inicial
pH	BAI-1	1278,00	6,5
	CAR-1	155,00	8
	ARC	67,10	2,5
	YUN-1	30,00	8
	MAD	237,00	5,5
	VIC	24,60	2,5

En los ensayos con distinto anión (tabla, 6.27), la máxima concentración de Ni se ha encontrado en uno de los extractos de ESC (225 µg/L). Este valor se sitúa por encima del valor máximo determinado por la OMS. No obstante los extractos de CAB-2, YUN-1 y ARC presentan concentraciones inferiores a 10 µg/L, que sí entran en el rango aceptable de la OMS y RD 140/2003 para aguas de consumo.

Tabla 6. 27. Valores máximos de Ni en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Ni (µg/L)
Aniones	MAG	77,60
	CAB-2	9,30
	YUN-1	5,70
	ARC	7,60
	ESC	225,00

En los ensayos *de tiempo de maduración* y *de relación sólido/líquido y temperatura variable*, la concentración de Ni medida en el extracto es prácticamente inferior al límite de detección de la técnica.

En resumen, ninguno de los extractos de pH variable presenta concentraciones inferiores al límite marcado por la OMS o RD 140/2003 y en los ensayos de los extractos con distintos aniones ni MAG ni ESC cumplen con la recomendación de la OMS o RD 140/2003. Para estos extractos, la ingestión accidental podría suponer un riesgo de toxicidad por Ni. El resto de extractos y ensayos no presentan rangos de toxicidad por ingestión. No obstante, los contenidos de Ni son muy bajos y por vía tópica no supondrían riesgo para la salud humana. Al igual que con el Co, algunos autores (Basketter et al., 2003; Corazza et al., 2009; Al-Dayel et al., 2011) indican que el contenido máximo de Ni no debería exceder 5 µg/g, a partir del cual se han encontrado problemas de dermatitis o alergias. Las concentraciones encontradas en los ensayos son muy inferiores.

VI.2.9. Cobre

La abundancia de Cu está relacionada con la concentración de sedimentos arcillosos y rocas ígneas máficas. El cobre tiene una fuerte afinidad por el azufre y de ahí que sus principales minerales sean la calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), calcosina (Cu_2S), covellina (CuS) y malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) entre otros. El cobre también está asociado a la esfalerita, pirita y galena. Puede encontrarse como inclusiones de sulfuros en silicatos o como sustitución isomórfica de Fe y Mg en olivino, piroxeno, anfíbol y mica; también de Ca, K o Na en feldespatos (Sposito, 1989).

Su forma catiónica se retiene en los suelos a través de mecanismos de intercambio y adsorción específica (complejos de esfera interna) y es dependiente del pH (McLean y Bledsoe, 1992; Violante et al., 2008). En aguas, y en ausencia de materia orgánica el ion Cu^{2+} precipita como hidróxido al pH al que suele encontrarse el agua en una corriente fluvial. Se producen también precipitados de CuCO_3 (Rosas, 2001; Galán y Romero, 2008) y adsorción específica en CaCO_3 , siendo dependiente de la concentración de Cu en el agua (Cavallaro and McBride, 1978; Dudley, et al., 1988; Dudley et al., 1991; McBride and Bouldin, 1984). En adición, puede formar complejos con los mismos iones (OH^- y CO_3^{2-}). En agua dulce, la solubilidad de las sales de cobre disminuye en condiciones reductoras, que está gobernado por el pH del agua, temperatura, dureza, densidad de la materia suspendida y otros parámetros (Luoma, 1983; Eisler, 1998). En agua de mar, la especie más importante es el $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ y el $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

La OMS considera como tóxico el contenido de Cu cuando es mayor de $2000 \mu\text{g/L}$ en aguas de consumo. En la EPA, este valor se reduce a $1300 \mu\text{g/L}$. El RD 140/2003 lo establece en $2 \mu\text{g/L}$.

En el cuerpo humano, el cobre es un elemento esencial que forma parte de muchas proteínas y enzimas. Se emplea en procesos redox y síntesis de hemoglobina. Suele acumularse en el hígado y en caso de déficit en el organismo se libera (Momčilović, 2004). La deficiencia de Cu en el organismo puede causar disfunciones metabólicas, disminución del crecimiento, anemia, problemas de fertilidad, pérdida de peso, osteoporosis o desórdenes del sistema nervioso entre otros (ATSDR, 1990; Percival, 1995). No obstante en exceso puede ser más dañino que otros metales pesados como Zn o Ni (Gad, 2005). A niveles tóxicos produce entre otros perjuicios, disfunción de las propiedades de la membrana celular, disfunción de las funciones del ADN y enzimas, y daño celular.

La tabla 6.28 recopila los valores máximos de concentración hallados en los *ensayos a pH inicial variable*. El valor más alto de los recopilados es el encontrado en la arcilla paligorskítica MAD ($253 \mu\text{g/L}$). Esta concentración es muy inferior a los límites máximos de la OMS y de la EPA, pero no cumple el RD 140/2003.

Tabla 6. 28. Valores máximos de Cu en las distintas muestras del ensayo a pH variable.

Experimento	Muestras	Cu ($\mu\text{g/L}$)	pH inicial
pH	BAI-1	75,40	8
	CAR-1	6,40	10
	ARC	8,10	2,5
	YUN-1	2,90	2,5
	MAD	2530	5,5
	VIC	4,40	6,5

En los *ensayos con distintos aniones* (tabla 6.29), el valor máximo es el encontrado en CAB-2 (61 µg/L) y al igual que con los *ensayos a pH inicial variable*, la concentración es muy inferior a los límites establecidos por la OMS y la EPA. Solamente el ensayo de YUN-1 cumple con RD 140/2003.

Tabla 6. 29. Valores máximos de Cu en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Cu (µg/L)
Aniones	MAG	13,30
	CAB-2	61,00
	YUN-1	1,50
	ARC	3,50
	ESC	58,40

En los *ensayos de tiempo de maduración* (tabla 6.30) el Cu se sitúa por debajo del límite de detección de la técnica en todos los extractos excepto en los de Fuentes del Trampal. De éstos el valor máximo de Cu se encuentra en el extracto con YUN-2 (3,7 µg/L), una concentración muy baja con respecto a los límites establecidos por la OMS y la EPA. Sin embargo supera al RD 140/2003.

En los ensayos de *relación sólido/líquido y temperatura variable*, la concentración de Cu medida en el extracto es inferior al límite de detección de la técnica. Por tanto no supone un problema de salud en caso de ingestión accidental.

Tabla 6. 30. Valores máximos de Cu en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	Cu (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2/AR	-	-	-
	YUN-2/CA	-	-	-
	YUN-2/TRA	3,70	30	3,30
A. común / aguas	CAR-2/AR	-	-	-
	CAR-2/CA	-	-	-
	CAR-2/TRA	1,80	30	1,40

En resumen todos los extractos de todos los ensayos presentan concentraciones inferiores a las marcadas como tóxicas por la EPA y la OMS, por lo que los extractos serían susceptibles de ser usados por vía tópica y no acarrearían problemas en caso de ingestión accidental.

VI.2.10. Zinc

El Zn es abundante en la corteza terrestre. Los minerales más comunes incluyen esfalerita (ZnS), cincita (ZnO), smithsonita (ZnCO₃) y goslarita (ZnSO₄·7H₂O). En aguas superficiales las especies más frecuentes son: Zn²⁺, Zn(OH)⁺ y ZnCl₃⁻. Puede presentarse como inclusiones de sulfuros en silicatos, y sustituyendo isomórficamente al Fe en olivino, piroxeno y anfíbol, y a Fe o Mn en óxidos (Sposito, 1989).

Los fenómenos de sorción en Zn están influenciada por el pH, contenido en minerales de la arcilla, CIC, materia orgánica y tipo de substrato (Bradl, 2004). En suelos calcáreos el Zn se adsorbe sobre los carbonatos, o puede precipitar como hidróxido o como carbonato (Adriano, 2001; Galán y Romero, 2008; Hickey y Kittrick, 1984; Kuo et al., 1983; Tessier et al., 1980). Además también forma

complejos con los aniones Cl^- , PO_4^- , NO_3^- y SO_4^{2-} (Lindsay, 1979). Diversos autores indican que la formación de Zn(OH)^+ está relacionado con valores de pH alcalinos (Farrah y Pickering, 1976; Pass, 1973; Tiller et al., 1984a y b). Según McLean y Bledsoe (1992) el Zn se hidroliza a valores de pH superiores a 7,7 y esas especies hidrolizadas se adsorben con fuerza a las superficies de los suelos.

No hay establecido un límite máximo de Zn en aguas por la OMS, pero la EPA establece el valor máximo permitido en aguas de consumo en 5000 $\mu\text{g/L}$.

En el ser humano, se trata del micronutriente más importante, puesto que más de 100 enzimas son dependientes del Zn (Gad, 2005). La deficiencia de Zn, sobre todo en recién nacidos provoca reducción en el crecimiento (enanismo), pérdida de pelo, erupciones cutáneas, acrodermatitis enteropática y deficiencias o retrasos en la maduración sexual de las gónadas (Gad, 2005; Carretero y Pozo, 2007). Otros problemas médicos (colitis, anemia o enfermedades renales crónicas) están asociados a la deficiencia de Zn. Por el contrario, el exceso de Zn interfiere en el metabolismo del Fe y el Cu, causa irritabilidad, náuseas, fiebre metálica y diarrea (Gad, 2005; Fraga, 2005; Carretero y Pozo, 2007).

En los ensayos a *pH inicial variable* (tabla 6.31) se ha encontrado el contenido máximo de Zn en YUN-1 que es de 251 $\mu\text{g/L}$, un valor muy pequeño en comparación con el límite máximo en aguas de consumo fijado por la EPA. Por tanto, todos los extractos de los ensayos de pH inicial variable se encuentran dentro del valor establecido por la EPA.

Tabla 6. 31. Valores máximos de Zn en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Experimento	Muestras	Zn ($\mu\text{g/L}$)	pH inicial
pH	BAI-1	175,00	5,5
	CAR-1	176,00	6,5
	ARC	92,70	8
	YUN-1	251,00	6,5
	MAD	132,00	8
	VIC	115,00	6,5

En los ensayos con *distintos aniones* (tabla 6.32) la concentración más alta de Zn en los extractos se encuentra en CAB-2 (738 $\mu\text{g/L}$) que es un valor bajo comparado con el límite máximo marcado por la EPA, indicando que los extractos de los ensayos con distintos aniones también entran dentro del valor aceptable de la normativa norteamericana.

Tabla 6. 32. Valores máximos de Zn en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Zn ($\mu\text{g/L}$)
Aniones	MAG	390,00
	CAB-2	738,00
	YUN-1	261,00
	ARC	243,00
	ESC	262,00

En los ensayos de *tiempo de maduración* (tabla 6.33), es destacable que la movilización de Zn en Fuentes del Trampal es negativa en ambas arcillas, como consecuencia de la retención de Zn en el

sólido. En cuanto al contenido máximo de Zn en los extractos, se ha encontrado en la muestra CAR-2 al emplear agua de Carabaña (143,8 µg/L), una concentración inferior a la establecida como límite por la EPA.

Tabla 6. 33. Valores máximos de Zn en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	Zn (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2/AR	31,80	30	15,70
	YUN-2/CA	133,80	30	39,00
	YUN-2/TRA	15,80	30	-42,00
A. común / aguas	CAR-2/AR	22,36	6	11,40
	CAR-2/CA	143,80	6	49,00
	CAR-2/TRA	6,50	125	-51,30

Los ensayos a *relación sólido/líquido y temperatura variable* presentan concentraciones de Zn inferiores al límite de detección.

En resumen, todos los extractos cumplen con la normativa acerca del contenido máximo de Zn en aguas de consumo lo que indica que estos extractos no constituirían un peligro de toxicidad por Zn en caso de ingestión accidental.

VI.2.11. Cromo

Los minerales de Cr suelen estar asociados a anfibolitas, piroxenos y micas. También puede encontrarse como sustituciones isomórficas de Fe o Al en otros minerales del grupo de la espinela (Sposito, 1989). El mineral más común es la cromita (FeCr_2O_4). El Cr presenta principalmente dos estados de oxidación, Cr(III) y Cr(VI). Las formas más comunes como Cr(VI) en suelos son el HCrO_4^- que es predominante a pH inferior a 6,5, CrO_4^{2-} a pH 6,5 y como dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a altas concentraciones y pH 2-6. (McLean y Bledsoe, 1992; Doménech, 1995).

Las superficies de óxidos de hierro y aluminio pueden adsorber en anión CrO_4^{2-} en condiciones ácidas y neutras (Davis y Leckie, 1980; Zachara et al., 1987; Ainsworth et al., 1989). La presencia de iones cloruro y nitrato no afectan a la adsorción de Cr(VI) pero los iones sulfato y fosfato inhiben la adsorción (Stollenwerk y Grove, 1985). No parece existir una influencia significativa de la arcilla en la movilidad del Cr(VI), aunque en el caso de caolinita en presencia de ión sulfato se incrementa la adsorción de Cr(VI) (Zachara et al., 1988).

Por su parte el Cr(III) presenta mucho menor movilidad. Es capaz de formar complejos en aguas naturales en los que se incluyen $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o, and $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (Rai et al., 1987).

La OMS considera que el límite máximo en aguas de consumo para el Cr (VI) es de 50 µg/L al igual que el RD 140/2003, mientras que el establecido por la EPA es de 100 µg/L.

La deficiencia de Cr es responsable de fenómenos de arterioesclerosis y de trastornos en el metabolismo de la glucosa. Por el contrario, un exceso de cromo provoca necrosis renal (Carretero y Pozo, 2007). Las formas más tóxicas para el ser humano son las formas hexavalentes del cromo, que penetran en los glóbulos rojos y se unen a la hemoglobina, reduciéndose a Cr^{3+} , responsable de la inhibición de la respiración celular. También se acumulan en tejidos, huesos, bazo, testículo y epidídimo (Repetto et al., 2000).

Los resultados de concentración de Cr máximos en los ensayos *a pH inicial variable* (tabla 6.34) muestran que el máximo contenido en Cr se encuentra en uno de los extractos de BAI-1 (8,2 µg/L). Se trata de una concentración muy baja que es inferior a los límites marcados por EPA y OMS.

Tabla 6. 34. Valores máximos de Cr en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Muestras	Cr (µg/L)	pH inicial
BAI-1	8,20	8
CAR-1	<0,1	
ARC	1,40	5,5
YUN-1	0,80	10
MAD	<0,1	
VIC	<0,1	

Los valores máximos encontrados en los extractos de los ensayos con *distintos aniones* (tabla 6.35) son muy parejos entre sí, pero el contenido más alto se ha encontrado en YUN-1 (15,9 µg/L), concentración inferior a los límites marcados por la EPA y la OMS y RD 140/2003.

Tabla 6. 35. Valores máximos de Cr en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Cr (µg/L)
Aniones	MAG	13,10
	CAB-2	13,80
	YUN-1	15,90
	ARC	15,70
	ESC	14,50

Los ensayos de *tiempo de maduración* (tabla 6.36) muestran una movilización de Cr muy baja, debido al bajo contenido de este elemento traza en las aguas originales. El mayor contenido de Cr en los extractos se ha encontrado en el ensayo con arcilla común CAR-2 y aguas de Fuentes del Trampal (2,1 µg/L), una concentración muy baja con respecto a los límites fijados por la normativa EPA, OMS y RD 140/2003.

Los ensayos a *relación sólido/líquido y temperatura variable* presentan concentraciones de Cr inferiores al límite de detección en algunos de los extractos (<5 µg/L) mientras que otros presentan valores entre 0,5 y 1 µg/L, debido a que los límites de detección en ICP-MS varían en función de la conductividad. Estos valores cumplen con la normativa EPA, OMS y RD 140/2003.

Tabla 6. 36. Valores máximos de Cr en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	Cr (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2/AR	1,30	6	0,80
	YUN-2/CA			
	YUN-2/TRA	1,10	6	0,60
A. común / aguas	CAR-2/AR	0,90	30	0,40
	CAR-2/CA			
	CAR-2/TRA	2,10	125	1,60

En resumen, todos los extractos presentan concentraciones muy inferiores a las recomendadas por la OMS y establecidas por la EPA y RD 140/2003. Por lo tanto, ningún extracto es potencialmente tóxico en caso de ingestión, y con mayor motivo tampoco por vía tópica. Para el cromo, al igual que Co y Ni, algunos autores indican una concentración de 5 µg/g a partir del cual se han encontrado problemas de dermatitis o alergias, superior a la concentración medida en los ensayos (Basketter et al., 2003; Corazza et al., 2009; Al-Dayel et al., 2011), valor muy superior al de los extractos de los ensayos.

VI.2.12. Molibdeno

El Mo se presenta en la naturaleza principalmente en forma de sulfuro, la molibdenita (MoS_2). El comportamiento del Mo en suelos difiere de otros elementos traza ya que es ligeramente móvil a pH ácido y fácilmente movilizado en valores de pH superiores a 6,5. El Mo además tiene tendencia a retenerse en óxidos e hidróxidos de Fe y Mn (Sposito, 1989; Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007; Galán y Romero, 2008) o coprecipitar con Cu^{2+} , Zn^{2+} y Pb^{2+} (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). El Mo presenta un comportamiento geoquímico inusual ya que forma oxianiones, como el Cr y el As. No obstante, en condiciones reductoras tiene alta afinidad por el azufre (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

En aguas marinas, el Mo aparece como Mo(VI) en forma de molibdato (MoO_4^{2-}) (Algeo y Maynard, 2004; Tribovillard et al., 2006; Algeo and Tribovillard, 2009). En función del pH de las aguas, predomina un ion u otro; cuando el pH es superior a 5 predomina el H_2MoO_4 , mientras que el HMoO_4^- aparece a pH inferior a 5. En altas concentraciones de Mo y pH inferior a 6, las especies predominantes son $\text{M}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{26}^{4-}$ (Anbar, 2004).

La OMS recoge como límite máximo de concentración en aguas de consumo 50 µg/L de Mo, mientras que la EPA no lo ha especificado.

El Mo es un micronutriente esencial, que forma parte de varias enzimas responsables de procesos redox y de la regulación del metabolismo de purinas y grasas. En el cuerpo humano, los compuestos solubles en agua de molibdeno son fácilmente incorporados a través de los pulmones y el tracto gastrointestinal. Tras la absorción el molibdeno se distribuye por el cuerpo acumulándose principalmente en hígado, riñones, bazo y huesos. Solamente se ha descrito un caso por deficiencia de Mo (Combs, 2005) y los síntomas incluían taquicardia, dolor de cabeza, náuseas y vómitos. El exceso de molibdeno causa deficiencia fisiológica de cobre (Kapp, 2005).

Las concentraciones máximas encontradas en los *ensayos a pH inicial variable* en función del tipo de arcilla empleada se recogen en la tabla 6.37. El máximo valor encontrado se corresponde con el de la arcilla palygorskítica MAD (1972 µg/L), muy superior al establecido como máximo por la OMS, lo que indica que éste extracto contiene una cantidad de Mo lo suficientemente alta como para ser tóxica en caso de ingestión accidental. De la misma manera, los extractos máximos de BAI-1, CAR-1 y VIC superan el límite de la OMS. Solo los extractos de ARC y YUN-1 se sitúan por debajo del valor marcado por la normativa.

Tabla 6. 37. Valores máximos de Mo en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Muestras	Mo(µg/L)	pH inicial
BAI-1	1064,00	6,5
CAR-1	1675,00	10
ARC	25,70	2,5
YUN-1	2,90	5,5
MAD	1972,00	5,5
VIC	122,00	8

Los ensayos con *distinto anión* (tabla 6.38) muestran concentraciones máximas superiores a la recogida por la OMS (50 µg/L) y por lo tanto estos extractos pueden presentar un riesgo potencial por intoxicación de Mo en caso de ingestión accidental.

Tabla 6. 38. Valores máximos de Mo en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Mo(µg/L)
Aniones	MAG	79,10
	CAB-2	71,90
	YUN-1	96,10
	ARC	146,00
	ESC	180,00

Los valores máximos encontrados en los extractos de los ensayos de *tiempo de maduración* (tabla 6.39) presentan una concentración inferior a la establecida por la OMS, por lo que puede considerarse que no suponen un riesgo para la salud por toxicidad de Mo. Es destacable el hecho de que los extractos de bentonita presentan menor concentración que los de la arcilla común.

Tabla 6. 39. Valores máximos de Mo en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	Mo (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2/AR	2,40	125	0,40
	YUN-2/CA			
	YUN-2/TRA	4,90	30	4,50
A. común / aguas	CAR-2/AR	11,00	125	9,00
	CAR-2/CA			
	CAR-2/TRA	15,90	125	15,50

Al igual que ocurre con el Cr, existen valores de límite de detección en los extractos de Carabaña (<20 µg/L), dependientes de la conductividad que no permiten conocer con certeza la concentración máxima de los ensayos. No obstante, considerando como máximo el contenido superior marcado por el límite de detección (20 µg/L) se puede observar que no hay riesgo de toxicidad por Mo en los extractos analizados.

En resumen, los extractos de los ensayos con relación sólido/líquido y temperatura variable así como los del ensayo de tiempo de maduración presentan concentraciones de Mo inferiores a los límites considerados como perjudiciales para la salud. Sin embargo en los extractos de los ensayos a pH inicial variable (exceptuando las bentonitas YUN-1 y ARC) y en los de diferente anión, las

concentraciones superan el valor de la OMS, representando un riesgo en caso de ingestión accidental. El rango de concentración es muy bajo no suponiendo ningún riesgo por vía tópica.

VI.2.13. Hierro

El Fe es el metal más importante y uno de los mayores constituyentes de la litosfera. Los minerales más comunes incluyen hematites (Fe_2O_3), goethita (FeOOH), siderita (FeCO_3) y piritita (FeS_2). El Fe en los sólidos es poco móvil bajo la mayoría de condiciones ambientales, pero también tiene tendencia a formar complejos y quelatos orgánicos móviles, que son los responsables de la migración del Fe (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

El comportamiento en aguas es muy complejo y depende de varios parámetros, del cual el potencial redox es el más importante. La mayoría de los compuestos de Fe son fácilmente solubles en aguas a pH inferior a 7, sin embargo bajo condiciones oxidantes precipitan en forma de varios óxidos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Debido a sus propiedades reactivas superficiales los óxidos de hierro hidratados se cuentan como factor que controla el comportamiento de otros metales en el agua.

La OMS no ha establecido un límite máximo de concentración de Fe en las aguas de consumo, pero la EPA lo ha establecido en 300 $\mu\text{g/L}$ en base a la Regulación Nacional secundaria de aguas de consumo de EE.UU. El RD 140/2003 de España fija el valor en 200 $\mu\text{g/L}$.

En el cuerpo humano el Fe se encuentra en cuatro tipos de proteínas: hemoproteínas de hierro, enzimas de hierro-azufre, proteínas de almacenamiento y transporte de hierro, y otras enzimas que contienen hierro o se activan por presencia de hierro. (Fraga, 2005). El déficit de hierro conlleva a anemia en el ser humano. El exceso de hierro puede provocar hemocromatosis ideopática e irritación gastrointestinal (Carretero y Pozo, 2007; Fraga, 2005). También se ha encontrado relación con diabetes mellitus, problemas de riñón y perturbaciones endocrinas (Gad, 2005).

La tabla 6.40 recoge los valores máximos de concentración de Fe en los extractos de los ensayos a *pH inicial variable*. El valor más alto encontrado de Fe se ha observado en BAI-1 (1168 $\mu\text{g/L}$), que supera el límite propuesto por la EPA y RD 140/2003, por lo que supondría toxicidad de Fe si se ingiriera accidentalmente el extracto. De la misma manera ocurre con los extractos máximos de ARC, YUN-1 y MAD. Solo la arcilla comunCAR-1 y la sepiolita VIC se encuentran por debajo del límite y por tanto no supondrían un problema de toxicidad en caso de ingestión.

Tabla 6. 40. Valores máximos de Fe en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Muestras	Fe ($\mu\text{g/L}$)	pH inicial
BAI-1	1168,00	8
CAR-1	165,00	8
ARC	752,00	2,5
YUN-1	892,00	2,5
MAD	486,00	8
VIC	51,40	8

La tabla 6.41, que recoge los valores máximos de Fe en los extractos de los *ensayos con distinto anión*, muestra valores máximos en ESC, MAG y YUN-1 superiores a los establecidos como

límite por la EPA (300 µg/L). Solamente CAB-2 y ARC se encuentran por debajo del límite de la EPA y no supondrían un riesgo de toxicidad si se ingieren accidentalmente, al contrario que los otros extractos. Comparado con el RD 140/2003 ninguno cumple con la normativa española.

Tabla 6. 41. Valores máximos de Fe en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Fe (µg/L)
Aniones	MAG	1001,00
	CAB-2	208,00
	YUN-1	402,00
	ARC	213,00
	ESC	1359,00

La tabla 6.42 recoge los valores máximos encontrados en los extractos de los ensayos *de tiempo de maduración*. Las únicas concentraciones que no se encuentran por debajo del límite de detección son las de los extractos de Fuentes del Trampal, debido a su alto contenido inicial en Fe. También destaca que la movilidad de este elemento es negativa, indicando que se retiene en el sólido. Si se comparan los extractos con los contenidos de Fe máximos fijados por la EPA, se observa que se cumplen la normativa, no siendo estos extractos un peligro por toxicidad en caso de ingestión de las aguas.

Tabla 6. 42. Valores máximos de Fe en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	Fe (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2/AR			
	YUN-2/CA			
	YUN-2/TRA	213,00	30	-5648,00
A. común / aguas	CAR-2/AR			
	CAR-2/CA			
	CAR-2/TRA	165,00	60	-5696,00

Para los ensayos *a relación sólido-líquido y temperatura variable* no es posible realizar esta comparación puesto que por la conductividad de algunos extractos, hay límites de detección con valores de que no permiten conocer el contenido real del agua. No obstante los valores máximos de los extractos de los ensayos de Fuentes del Trampal son inferiores al límite de la EPA y no supondrían problemas para la salud en cuanto a toxicidad de Fe.

En resumen, en los extractos de los ensayos a pH inicial variable (excepto las muestras CAR-1 y VIC) y en los de distinto anión se han registrado valores de concentración de Fe por encima del establecido por la EPA, y por lo tanto tóxicos por ingestión accidental. Solo los extractos obtenidos en los ensayos con agua miniermedicinal (balnearios) el contenido de Fe queda por debajo de los 300 µg/L de referencia.

VI.2.14. Manganeso

El Mn es uno de los elementos abundantes en la corteza terrestre, frecuentemente asociado al Fe en los procesos geoquímicos. El mineral más común es la pirolusita. El Mn puede existir en

varios estados de oxidación, pudiendo formar múltiples compuestos con óxidos y formar coprecipitados con óxidos de hierro, pero además puede interaccionar tanto con aniones como con cationes (comportamiento anfótero) (Bradl, 2004). Los óxidos e hidróxidos de Mn poseen una gran influencia en la movilidad de otros elementos traza ya que es capaz de fijar diversos cationes divalentes como Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Ni, Pb, Sr y Zn (Tonkin et al. 2004).

El catión más común en suelos es el Mn^{2+} , que fácilmente ocupa los sitios de otros cationes divalentes (Fe^{2+} , Mg^{2+}).

En aguas, el manganeso se presenta en varias especies como Mn^{2+} , $MnOH^+$, $MnHCO_3^+$, $Mn(OH)_3^-$ y $MnSO_4^0$ (Witczak y Adamczyk, 1995). Es dependiente del pH y se adsorbe con fuerza en los minerales de la arcilla, aumentando con el incremento del pH. En general, el Mn es más móvil en rangos de pH ácido. También puede quimisorberse sobre $CaCO_3$ y precipitar como $MnCO_3$.

El límite de toxicidad establecido para el Mn por la OMS es de 400 $\mu g/L$, mientras que la EPA lo establece en 50 $\mu g/L$, al igual que el RD 140/2003 de España.

En el cuerpo humano el Mn se asocia con el desarrollo de los huesos y con el metabolismo de los aminoácidos, lípidos e hidratos de carbono. Además forma parte de varias enzimas (Fraga, 2005). También forma complejos estables con el ATP y con el fosfato inorgánico (Gad, 2005). El exceso de manganeso causa toxicidad en el ser humano, y puede causar síndromes de tipo Parkinson (Aschner, 2000).

La tabla 6.43 recoge los valores de concentración máximos a *pH inicial variable*. El valor máximo encontrado se halla en la muestra MAD, con 810 $\mu g/L$, un contenido que dobla al marcado por la OMS (400 $\mu g/L$) y es ocho veces superior al indicado por la EPA y RD 140/2003 (50 $\mu g/L$). El resto de valores máximos en función de la arcilla empleada cumplen con la recomendación de la OMS, pero no con la EPA o RD 140/2003, a excepción de VIC, que también sitúa su concentración por debajo de la recomendación de la agencia americana.

Las concentraciones máximas de Mn en los extractos de los ensayos con *distinto anión* se recogen en la tabla 6.44. El máximo valor de Mn se encuentra en ESC (226 $\mu g/L$) y se sitúa por debajo de la concentración máxima establecida por la OMS (400 $\mu g/L$) por lo que ninguna presentaría niveles tóxicos de Mn para el cuerpo humano. No obstante, si se compara con los niveles marcados como tóxicos por la EPA o el RD 140/2003, el extracto de ESC no cumpliría con la normativa, pudiendo presentar toxicidad por Mn por ingesta accidental

Tabla 6. 43. Valores máximos de Mn en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.

Muestras	Mn ($\mu g/L$)	pH inicial
BAI-1	140,00	6,5
CAR-1	111,00	2,5
ARC	121,00	2,5
YUN-1	51,70	8
MAD	810,00	5,5
VIC	3,80	2,5

Tabla 6. 44. Valores máximos de Mn en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.

Experimento	Muestras	Mn (µg/L)
Aniones	MAG	11,70
	CAB-2	5,70
	YUN-1	9,70
	ARC	20,20
	ESC	226,00

La tabla 6.45 presenta los valores máximos de Mn en los extractos de los ensayos de *tiempo de maduración*. Destacan las movilizaciones negativas en aguas de Fuentes del Trampal debido al alto contenido inicial en Mn. El valor máximo se ha encontrado en el extracto de bentonita YUN-2 con agua de Carabaña y es de 412 µg/L. Este valor de concentración supera los valores establecidos por la OMS, EPA y RD 140/2003 para el manganeso por lo que podría generar toxicidad en caso de ingestión accidental.

El resto de valores máximos recogidos en la tabla 6.45, son inferiores al valor establecido como tóxico por la OMS, y en base a ello los extractos no podrían suponer un problema de toxicidad. No obstante, comparando con la EPA o el RD 140/2003, el ensayo de arcilla común y agua de Carabaña tampoco cumple con esta normativa, planteando un posible problema de toxicidad, según la normativa americana.

Tabla 6. 45. Valores máximos de Mn en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.

Experimento	Muestras	Mn (µg/L)	Tiempo (días)	Movilización (µg/L)
Bentonita / aguas	YUN-2/AR	10,60	6	-1,50
	YUN-2/CA	412,00	30	362,00
	YUN-2/TRA	6,70	30	-617,30
A. común / aguas	CAR-2/AR	11,00	6	-1,10
	CAR-2/CA	282,00	30	232,00
	CAR-2/TRA	3,60	6	-620,40

La tabla 6.46 recoge los valores máximos de concentración de Mn en los extractos de los ensayos de *relación sólido/líquido y temperatura variable*. El valor máximo encontrado es de 152 µg/L, un valor que se sitúa por debajo de la recomendación establecida por la OMS (400 µg/L). En base a ella, todos los extractos no presentarían niveles que pudieran ser tóxicos por ingestión accidental. No obstante si se compara con la concentración máxima establecida por la EPA (50 µg/L), solamente los extractos de bentonita con relación sólido/líquido diluida y 25°C, así como el extracto de arcilla común con relación sólido/líquido diluida y temperatura quedan por debajo de la toxicidad marcada por la normativa americana o el Real Decreto español.

Como la normativa EPA y el RD 140/2003 son más restrictivas que la recomendación de la OMS en cuanto a Mn, solamente los extractos de VIC en el ensayo de pH inicial variable, todos los extractos del ensayo de aniones excepto ESC y todos los extractos del ensayo de tiempo de maduración excepto los que emplean agua de Carabaña cumplen con estas normativas. Bajo este punto de vista, estas aguas no son peligrosas en cuanto a toxicidad en caso de ingestión accidental. Los contenidos de Mn en todos los extractos son muy bajos, por lo que no constituyen ningún riesgo por vía tópica.

Tabla 6. 46. Valores máximos de Mn en las distintas muestras del ensayo de relación sólido/líquido y temperatura variable.

Experimento	Muestras	Mn ($\mu\text{g/L}$)	Tipo de agua
Bentonita	YUN-2 C ₁	82,70	Carabaña
	YUN-2 C ₂	22,50	F.Trampal
	YUN-2 C ₁ ^T	128,00	Carabaña
	YUN-2 C ₂ ^T	59,90	Carabaña
A.Común	CAR-2 C ₁	119,00	Carabaña
	CAR-2 C ₂	81,10	Carabaña
	CAR-2 C ₁ ^T	152,00	Carabaña
	CAR-2 C ₂ ^T	14,80	Archena

CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES

1. Dentro de los materiales arcillosos caracterizados en este estudio, las arcillas comunes son la que presentan mayor concentración de elementos traza potencialmente tóxicos o tóxico/esenciales, y por tanto son las que presentan una mayor geodisponibilidad potencial. Le siguen las bentonitas aluminicas y la palygorskita. La arcilla caolinífera, las bentonitas magnéticas y la sepiolita son los materiales arcillosos que globalmente presentan las concentraciones más bajas y por lo tanto la menor geodisponibilidad potencial.

1.1. En comparación con los límites geoquímicos aplicados a suelos y teniendo además en cuenta criterios de fitotoxicidad, se concluye que las arcillas estudiadas presentan un bajo contenido en elementos traza tóxicos o potencialmente tóxico/esenciales, ya que en su mayoría están por debajo de los valores de referencia. La excepción tiene lugar si se aplican las concentraciones límite propuestas por la Comunidad de Madrid, más restrictivas, observándose que los elementos As, Sb, Co, Zn, Cr, V, Cu y Mo presentarían valores superiores a los establecidos. Con respecto a las concentraciones registradas en los peloides utilizados actualmente en balnearios españoles y las del peloides de referencia TERDAX los valores obtenidos son en general inferiores.

2. A pesar de que la metodología aplicada se aparta de las condiciones en las que habitualmente se preparan peloides, los ensayos con aguas minerales sintéticas con temperatura y agitación, han permitido identificar las pautas de movilidad o retención de los elementos traza en su interacción con materiales arcillosos de diversas composiciones y propiedades fisicoquímicas. La ventaja de estos ensayos es el control del agua de experimentación y el acceso a resultados analíticos significativos en periodos de tiempo corto. El frecuente empleo de aguas cloruradas sódicas permite conocer en parte como se comportaría el sudor humano. En este estudio se ha puesto de manifiesto que la liberación de elementos traza de las arcillas seleccionadas para su estudio es baja a pesar del empleo de temperatura y agitación continua para favorecer las reacciones químicas y de superficie.

3. De los ensayos con pH inicial variable se deduce que su valor no es decisivo en la movilidad a los extractos debido al efecto regulador del material arcilloso, si bien algunos metales pesados (Co, Ni) parecen haberse visto favorecidos por un pH inicial ácido. En las bentonitas hay movilidad a los extractos de Al, Ba y Fe, mientras que el Zn que se retiene en el sólido, especialmente en la bentonita aluminica. Los elementos Ba y As (también Co y Ni) se liberan en mayor proporción con la bentonita aluminica, y Al y Fe con la magnética.

3.1.-En las arcillas comunes hay movilidad a los extractos de Ba, Al y Fe condicionados por la composición mineralógica de las muestras. Así la movilidad de Co y Ni es especialmente acusada en la arcilla común que presenta pirita en su mineralogía, lo que explica también una mayor liberación de Fe. En la arcilla común conteniendo hematitas destaca la mayor movilización de As al extracto y una mayor retención de Zn en el sólido.

3.2. En las arcillas fibrosas se ha observado liberación de Ba, Al y Fe, especialmente con la palygorskita, material arcilloso que también presenta una mayor movilidad de Co y Ni principalmente a pH inicial ácido. En la sepiolita solo destaca una mayor movilización al extracto de As y una mayor retención de Zn.

3.3. De las diferentes arcillas estudiadas durante el ensayo con pH inicial variable el orden de movilidad elemental es el siguiente: arcilla común > palygorskita \approx bentonita aluminica > bentonita magnésica > sepiolita. Los resultados son coherentes con la geodisponibilidad potencial de los materiales estudiados. En la fase sólida lo más destacable es la precipitación de sales que como resultado de la composición del agua empleada es halita.

4. Los ensayos con bentonitas y aguas minerales sintéticas con distinto anión y salinidad ponen de manifiesto que las bentonitas formadas por esmectitas aluminicas presentan en conjunto mayor movilidad de elementos, lo que se relaciona con su mineralogía. La mayor movilidad elemental en ambas bentonitas se ha observado especialmente con el agua clorurada (alta salinidad) afectando a los elementos Al, Fe y Ba, también en ambas bentonitas destaca la retención de Zn. Con la bentonita magnésica se ha observado además retención de Zn y de Fe con el agua sulfatada. En los ensayos con el agua bicarbonatada lo más relevante es la liberación de Ba y la pobre movilidad de As y V. Con las bentonitas aluminicas hay movilización de As y V con los tres tipos de aguas y fenómenos de liberación o retención con Cu y Ni en aguas cloruradas y bicarbonatadas.

4.1. En el sólido resultante de los ensayos con agua mineral sintética de distinto anión se ha observado en general un incremento de la fracción arcilla lo que indica predominio de la dispersión, favorecida por la agitación continua empleada durante la experimentación. A pesar de este aumento de partículas arcillosas destaca la disminución de la superficie específica BET en las bentonitas magnésicas (especialmente con aguas cloruradas y sulfatadas), mientras que se mantienen o se incrementan en las bentonitas aluminicas. La precipitación de sales (halita, yeso) durante la experimentación justifica la variación observada, que afecta mucho más a la bentonita magnésica que presenta una superficie específica BET inicial mucho mayor que la aluminica. Además se han observado ligeras variaciones de cristalinidad (ordenamiento) en todos los ensayos, como consecuencia de la reactividad arcilla-agua. Esta reactividad está en parte relacionada con la entrada (parcial) de Na^+ en el espacio interlamilar de las bentonitas, tal y como se observa en el desplazamiento de la reflexión 001 de la esmectita, lo que favorece incipientes reacciones de hidrólisis.

5-En los ensayos a temperatura ambiente con aguas mineromedicinales hasta 125 días se ha observado un incremento del pH de los extractos a lo largo del tiempo de experimentación, menos acusado en los ensayos con agua de mayor salinidad debido en parte al intercambio por Na^+ en el espacio interlamilar de la esmectita y a la presencia de carbonatos en la arcilla común. En la bentonita y en la arcilla común se ha observado que la mayor movilidad elemental tiene lugar con las aguas más salinas, ricas en Na^+ y aniones complejantes como Cl^- y SO_4^{2-} . Los elementos movilizados al extracto incluyen Al, Mn, Ba, U, Zn y As, destacando a lo largo del tiempo evidencias de retención puntual en el sólido. Con el agua de baja salinidad conteniendo Fe^{2+} hay diferencias significativas en las dos arcillas, movilizándose al extracto Al, Ba, U y As, pero reteniéndose en el sólido Mn y Zn.

5.1. A lo largo del tiempo el As y U son los elementos que presentan un incremento de concentración más lineal independientemente de la arcilla y del tipo de agua empleada. El resto de los elementos muestran fluctuaciones a lo largo del tiempo como resultado de fenómenos de adsorción- desorción y/o disolución/precipitación, movilizándose al extracto o al sólido en función

del tiempo con independencia del tipo de agua empleada, aunque al final del ensayo muestran enriquecimiento en el extracto. La excepción es el Zn y el Mn con agua de Fuentes del Trampal que quedan retenidos en el sólido desde el comienzo de los ensayos, lo que se interpreta como resultado del incremento de pH.

5.2. Las máximas extracciones de elementos traza a los 125 días para la bentonita YUN-2 se producen en los ensayos con agua de Archena (para Al, Ba, Cr), agua de Fuentes del Trampal (para V) y agua de Carabaña (para As). En la arcilla común CAR-2, las máximas extracciones de elementos traza se producen a los 125 días con agua de Fuentes del Trampal (Al, Ba, Cr) y Carabaña (As, V). El Zn presenta su máxima extracción en agua de Carabaña a los 6 días de ensayo y el Cu en agua de Fuentes del Trampal a los 30 días. Se deduce que un mayor periodo en el tiempo de interacción de la arcilla con el agua mineral no justifica una mayor movilidad al extracto, fenómeno que depende del elemento y de las condiciones fisicoquímicas del medio. Se podría por lo tanto predecir para qué periodo de tiempo el contenido de elementos traza en el extracto sería menos dañino potencialmente.

6. En los ensayos del efecto de la relación sólido/líquido y temperatura se ha observado que los valores de pH de los extractos es básico con mayores valores en los ensayos con relación sólido/líquido diluida. Los ensayos con temperatura muestran valores similares de pH en relaciones concentradas y valores algo menores con la diluida. Se confirma que el efecto de la temperatura es un factor determinante en la movilidad de la mayoría de los elementos traza estudiados (Al, Ba, Pb, Sb, Ni, Cr, V Zn y Cr), solo el As presenta una mayor movilidad a temperatura ambiente y relación sólido/líquido diluida. El comportamiento de los elementos varía en función de la relación sólido/líquido y del tipo de agua ensayada. En los ensayos con la bentonita se ha observado la retención en el sólido de Mn con agua de Archena y relación sólido/líquido diluida, mientras que con la arcilla común se retiene Mn, Co y Zn con agua de Archena, y Mn con agua de Carabaña. Con el agua de baja salinidad (Fuentes del Trampal) se ha observado retención de Fe, Zn y Mn en la bentonita y de Mn, Fe, Co, Ni y Zn en la arcilla común.

7. Considerando la suma de las concentraciones a los 125 días de ensayo de los elementos considerados potencialmente tóxicos y tóxico esenciales se puede concluir que el valor más alto en los extractos de bentonita se alcanza con agua de Carabaña (864 µg/L), seguida de Fuentes del Trampal (255,8 µg/L) y Archena (232,6 µg/L). Si se consideran solo los elementos potencialmente tóxicos (Al, Ba, As, U) el extracto de Carabaña presenta el valor más bajo (126,4 µg/L) y Archena el más alto (200,2 µg/L). En la arcilla común los mayores contenidos en los extractos se obtienen con agua de Fuentes del Trampal (749,8 µg/L), seguida de Carabaña (588,2 µg/L) y Archena (152 µg/L). Siendo también los extractos con agua de Fuentes del Trampal los que presentan mayor contenido en elementos traza potencialmente tóxicos (553,4 µg/L). La comparación de los valores obtenidos en los extractos de la bentonita y de la arcilla común indica mayor concentración en la bentonita con las aguas más salinas, mientras que con la arcilla común la concentración es máxima con el agua de menor salinidad. Se infiere que las arcillas con una alta geodisponibilidad potencial no son necesariamente las que presentan mayor geodisponibilidad eficaz, jugando un papel fundamental el agua mineral empleada. A pesar de algunas diferencias en el contenido de elementos traza, para la preparación de peloides sería recomendable el empleo de la bentonita, arcilla que presenta

propiedades más adecuadas (capacidad de intercambio catiónico, superficie específica BET y plasticidad).

8. En los ensayos realizados con aguas mineromedicinales se han observado algunos cambios mineralógicos y de propiedades en los sólidos resultantes relacionados por una parte con la precipitación de sales (thernardita, bloedita y yeso) y por otra con la entrada del ión Na^+ en el espacio interlamilar en el caso de la bentonita. El intercambio con sodio favorece la hidrólisis de la esmectita con variaciones de la cristalinidad, y las sales provocan la disminución de la superficie específica BET que afecta especialmente a la bentonita. Los cambios en la distribución granulométrica y la presencia de sales han influido también en el índice de plasticidad de las arcillas, que desciende en los ensayos con las aguas más salinas, observándose que la actividad se mantiene en la arcilla común pero disminuye en la bentonita.

9. En relación con la salud humana se concluye que por vía tópica, ninguno de los extractos analizados en los diferentes ensayos constituiría un peligro para la salud, ya que la incorporación de estos elementos traza a través de la piel es muchísimo menor que por ingestión.

9.1. Se ha observado que la geodisponibilidad eficaz es en general mayor en los ensayos con aguas minerales sintéticas, debido principalmente al empleo de temperatura de forma continua. Ello ha provocado una mayor concentración de elementos traza movilizados al extracto, destacando algunos elementos que son considerados como tóxicos (Al, Ba, As) así como de metales pesados tóxico/esenciales (Co, Ni, Mo, Fe y Mn). La ingestión de carácter accidental de estos extractos durante su uso (p.ej. balneoterapia, peloterapia) podría acarrear cuadros clínicos de neurotoxicidad (Al), anomalías cardíacas (Ba, Mo), efectos carcinogénicos (Ba, As, Co, Ni), policitemia (Co), cirrosis hepática (Cu) y hemocromatosis (Fe), entre otros.

9.2 Los extractos obtenidos de los ensayos con aguas mineromedicinales, donde se ha puesto énfasis en una metodología de preparación similar a la que se emplea en muchos balnearios, presentan también riesgo de toxicidad por ingestión, aunque su concentración es menor a la encontrada en los ensayos con aguas sintéticas, donde se empleó temperatura de forma continua y agitación. Los elementos traza tóxicos que superan los valores permitidos son el Al, As y U. La ingestión accidental de estos elementos traza podría provocar neurotoxicidad (Al), efectos carcinogénicos (As) o daños renales (U). No existiendo riesgo de intoxicación por metales pesados tóxico/esenciales.

10. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la complejidad de los mecanismos de interacción entre aguas minerales de hidroquímica variable y materiales arcillosos de diversa composición y propiedades. Destaca el papel jugado por el sodio en los procesos de sorción/desorción y de precipitación, así como de los aniones Cl^- y SO_4^{2-} como posibles acomplejantes en condiciones de pH donde algunos elementos traza pueden comportarse como especies catiónicas o aniónicas. Una de las aportaciones es el establecimiento del rango de concentraciones, en algunos casos extremadamente bajas, en la que los elementos considerados potencialmente tóxicos pueden ser liberados a un medio fluido como es el caso de los extractos estudiados o en casos reales con el sudor humano. Un hecho reseñable en el estudio es que si bien por vía tópica se concluye que no hay ningún tipo de riesgo para la salud, en situaciones de ingestión

accidental especialmente en tratamientos de peloterapia, algunos elementos podrían causar diversas daños al encontrarse por encima de los límites de toxicidad establecidos.

CAPÍTULO VIII: REFERENCIAS

- Abbaspour, A., Baramakeh, L.** 2005. Simultaneous determination of antimony and bismuth by beta correction spectrophotometry and an artificial n151al network algorithm. 1st International Workshop on Antimony in Environment, Heidelberg, 52 págs.
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E.** 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Resources* 37, 1619-1627.
- Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M., Mentasti, E.** 2008. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science* 38, 227-236.
- Adriano, D.C.** 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag. Nueva York, 533 págs.
- Adriano, D.C.** 2001. Trace elements in terrestrial environments. Springer-Verlag. Nueva York/Berlín/Heidelberg. 867 págs.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR).** 1990. Toxicological profile for copper. U.S. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA.
- Ainsworth, C.C., Girvin, D.C., Zachara, J.M., Smith, S.C.** 1989. Chromate adsorption on goethite: effects of aluminum substitution. *Soil Science Society of American Journal* 53, 411-418.
- Al-Dayel, O., Hefne, J., Al-Ajyan, T.** 2011. Human Exposure to Heavy Metals from Cosmetics. *Oriental Journal of Chemistry* 27(1), 1-11.
- Algeo, T.J., Tribovillard, N.** 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. *Chemical Geology* 268, 211-225.
- Algeo, T.J., Maynard, J.B.,** 2004, Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206, 289-318.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., Salter, P.F.** 1983. Uranium and radium sorption on amorphous ferric oxyhydroxide. *Chemical Geology* 40 (1-2), 135-148.
- Anbar, A.D.** 2004. Molybdenum stable isotopes: observations, interpretations and directions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 55, 429-454.
- Andreae, M.O.** 1983. The determination of the chemical species of some of the Rauser WE (1990) Phytochelatins. A Review *Biochem* 59-hydride elements (arsenic, antimony, tin and germanium) in seawater: methodology and results. En: Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D., Goldberg, E.D. (editores) Trace metals in sea water. OTAN Conference series, Plenum Press, Nueva York, 1-19.
- Aschner, M.** (2000). Manganese in health and disease: From transport to neurotoxicity. En: Massaro, E. (editor). *Handbook of Neurotoxicology*. Humana Press, Totowa, NJ. 195-209.
- ASTM D4318-10.** Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils.
- Bailey, S.W.** 1980. Structures of Layer Silicates. En: Brown, G., Brindley, G.W (editores). *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society. 495 págs.
- Bain, D.C., Smith, B.F.L.** Chemical analysis. 248-272. En: Wilson, M.J. (editor). *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie. Nueva York. 308 págs.
- Barahona, E.** 1974. Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 398 págs.

- Basketter, D.A., Angelini, G., Ingber, A., Kern, P.S., Menné, T.** 2003. Nickel, chromium and cobalt in consumer products: revisiting safe levels in the new millennium. *Contact Dermatitis* 49(1), 1-7.
- Bender, T., Karagülle, Z., Balint, G.P., Gutenbrunner, C., Balint, P.V., Sukenik, S.** 2005. Hydrotherapy, balneotherapy, and spa treatment in pain management. *Rheumatology International* 25, 220-224.
- Bergaya, F., Lagaly, G.** 2006. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. En: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (editores). *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science Vol. 1.* Elsevier. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01001-9.
- Bhattacharya, P., Frisbie, S.H., Smith, E., Naidu, R., Jacks, G., Sarkar, B.** (2002) Arsenic in the environment: A global perspective. Enn: Sarkar, B. (editor) *Handbook of heavy metals in the environment.* Marcel Dekker, Nueva York, 147-215.
- Bhattacharya, P., Mukherjee, A.R.** 2002 Management of arsenic contaminated groundwater in the Bengal Delta Plain. En: Chattewrji M, Arlosoroff S, Guha G (editores) *Conflict management of water resources.* Ashgate Publ Comp, Aldershot, Hampshire, 308-348.
- Bhattacharyya K.G., Sen Gupta, S.** 2008. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. *Applied Clay Science* 41, 1-9.
- Borda, M.J., Sparks, D.L.** 2008. Mobility of trace elements in soil environments. En: Violante, A., Huang, P.M., Gadd, G.M. (editores). *Biophysico-Chemical Processes of Metals and Metalloids in Soil Environments,* John Wiley & Sons. Nueva Jersey, 97-168.
- Bradl, H.B.** 2004. *Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents.* *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 1-18.
- Brechbühl, Y., Christl, I., Elzinga, E.J., Kretzschmar, R.** 2012. Competitive sorption of carbonate and arsenic to hematite: Combined ATR-FTIR and batch experiments. *Journal of Colloid and Interface Science* 377, 313-321.
- Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G.** 2006. Structures and mineralogy of clay minerals. 19-86. En: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (editores). *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science Vol. 1.* Elsevier. DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01001-9.
- Brindley, G.W., Lemaître, J.** 1987. Thermal oxydation and reduction reactions of clay minerals. In *Chemistry of Clays and Clay Minerals.* A.C.D. Newman(editor). Londres. Mineralogical Society, 319-370.
- Brookins, D.G.,** 1988. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry.* Springer-Verlag, Berlin. 176 págs.
- Brown, G., Brindley, G.W.** 1984. *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification.* Mineralogical Society. 495 págs.
- Brown, M.E., Gallagher, P.K.** (editores). 2003. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Volume 2: Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials.* Elsevier Science B.V. 593 págs.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E.** 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60: 309-319.
- Bundesgesundheitsblatt** (Federal Health Journal, Germany), 28, 1985, nº 7, 216.

- Caballero, E., Jiménez de Cisneros, C., Huertas, F.J., Huertas, F., Pozzuoli, A., Linares, J.** 2005. Bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: a mineralogical and geochemical overview. *Clay Minerals* 40, 463-480.
- Cara, S., Carcangiu, G., Padalino, G., Palomba, M., Tamanini, M.** 2000. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). *Applied Clay Science*, 16, 117-124.
- Carretero, M.I., Gomes, C., Tateo, F.** 2006. Clays and human health, *Handbook of Clay Science*, Bergaya, F., Theng, B., Lagaly, G. (editores), *Developments in Clay Science*, 1, 717-741. Elsevier.
- Carretero, M.I., Pozo, M.** 2007. *Mineralogía Aplicada. Salud y Medio Ambiente*. Thomson, Madrid. 406 págs.
- Carretero, M.I., Pozo, M., Martín Rubí, J.A., Pozo, E., Maraver, F.** 2010. *Mobility of elements in interaction between artificial sweat and peloids used in Spanish spas*. *Applied Clay Science* 48 (3). 506-515.
- Carretero, M.I., Pozo, M., Sánchez, C., García, F.J., Medina, J.A., Bernabé, J.M.** 2007. Comparison of saponite and montmorillonite behaviour during static and stirring maturation with seawater for pelotherapy. *Applied Clay Science* 36, pp 161-173.
- Carretero, M.I., Pozo, M.** 2009. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications. *Applied Clay Science*, 46, 73-80.
- Casás, L.M., Pozo, M., Gómez, C.P., Pozo, E., Bessières, C.P., Plantier, F., Legido, J.L.** 2013. Thermal behavior of mixtures of bentonitic clay and saline solutions. *Applied Clay Science* 72, 18-25.
- Catalano, J.G., Park, C., Fenter, P., Zhang, Z.** 2008. Simultaneous inner-and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1986-2004.
- Cavallaro, N., McBride, M. B.** 1978. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society of American Journal* 42, 550-556.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schäfer, J., Blanc, G.** 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Chemistry* 80, 41-59.
- Cihacek, L. J., Bremner, J. M.** 1979. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area: *Soil Science Society of American Journal* 43, 821-822.
- Conway, B.E.** 1981. *Ionic hydration in chemistry and biophysics*. Elsevier. Nueva York. 774 págs.
- Combs, G.F. Jr.** 2005. Geological impacts on nutrition En: Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J.A., Finkelman, R.B., Fuge, R., Lindh, U., Smedley, P. (editores) *Essentials of Medical Geology, Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Elsevier Academic Press, 162-177.
- Corazza, M., Borghi, A., Lauriola, M.M., Virgili, A.** 2009. Use of topical herbal remedies and cosmetics: a questionnaire-based investigation in dermatology out patients. *J. Eur. Acad. Dermatol. Venerol.* 23, 1298-1303.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U.** 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions Occurrences and Uses*, 2ª edición. Wiley-VCH, Cambridge. 664 págs.

- Cotton, F.A., Wilkinson, G.W.** 1999. Advanced inorganic chemistry. 6ª edición, Wiley, New York. 1355 págs.
- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D.** 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic, and sulfidic conditions of deposition: Earth and Planetary Science Letters 145, 65-78.
- Cullen, W.R., Reimer, K.J.** 1989. Arsenic speciation in the environment. Chem. Rev. 89(4), 713-764.
- Dähn, R., Schneidegger, A.M., Manceau, A., Bayens, B., Bradbury, M.H.** 2003 Uptake mechanisms of Ni(II) on montmorillonite as determined by X-ray absorption spectroscopy. Goldschmidt, Copenhagen, A164 p.
- Davis, J. A., Leckie, J.O.** 1978. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. Environmental Science Technology 12, 1309-1315.
- Davis, J. A., Leckie, J. O.** 1980. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions. Journal of Colloid Interface Science 74, 32-43.
- De Bernardi, M., Pedrinazzi, G.M.** 1996. Azioni biologiche dei fanghi termali. En: Veniale, F. (Editor.), Atti Convegno Argille curative. Salice Terme (PV), Italy, 26-28 October, págs. 17-24.
- De Jong, E.** 1999. Comparison of three methods of measuring surface area of soils. Canadian Journal of Soil Science 79, 345-351.
- De Miguel, E., Callaba, A., Arranz, J.C., Cala, V., Chacón, E., Gallego, E., Alberruche, E., Alonso, C., Fernández-Canteli, P., Iribarren, I., Palacios, H.** 2002. Guía de aplicación de los niveles referencia para la valoración de la contaminación de terrenos por metales pesados y otros elementos traza en la Comunidad de Madrid. En: Determinación de Niveles de Fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid. Ministerio de Ciencia y Tecnología.
- De Vitre, R., Belzile, N., Tessier, A.** 1991. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. Limnology and Oceanography 36, 1480-1485.
- Dimitrova S.V.** 1996. Metal sorption on blast-furnace slag. Water Resources 30(1), 228-232.
- Dixon, J. B., Weed, S. B.** 1989. Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America Journal, Madison, WI, 1244.
- Dobbs, A.J., French, P., Gunn, A.M., Hunt, D.T.E., Winnard, D.A.** 1990 Aluminium speciation and toxicity in upland waters. En: Lewis T.E. (editores) Environmental chemistry and toxicity of aluminium. Lewis Publishers, 209-228.
- Doménech, X.** 1995. Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes. Ed. Miraguano. Madrid, pp 174.
- Doner, H. E.** 1978. Chloride as a factor in mobilities of Ni(II), Cu(II), and Cd(II) in soil. Soil Science Society of America Journal 42, 882-885.
- Driscoll, C.T., Otton, J.K., Iverfeldt, Å.** 1994. Trace Metals speciation and cycling. En: Moldan, B., Černý, J. (editores). SCOPE 51. Biogeochemistry of Small Catchments: A tool for Environmental Research. Wiley & Sons. 419 págs.

- Dube, A., Zbytniewski, R., Kowalkowski, T., Cukrowska, E, Buszewski, B.** 2001. Adsorption and migration of heavy metals in soil. *Polish Journal of Environmental Studies* 10(1), 1-10.
- Dudley, L. M., McLean, J. E., Furst, T. H., Jurinak, J. J.** 1991. Sorption of Cd and Cu from an acid mine waste extract by two calcareous soils: column studies. *Soil Science* 151, 121-135.
- Dudley, L. M., McLean, J. E., Sims, R. C. Jurinak, J. J.** 1988. Sorption of copper and cadmium from the watersoluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils. *Soil Science*. 145, 207- 214.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M.** 1990. *Surface Complexation Modelling- Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley, New York.
- Eisler, R.** 1998. Copper hazards to fish, wildlife, and invertebrates: A synoptic review. *Biological Science Report USGS/BRD/BSR-1997-0002*, págs 5-146.
- EPA 816-F-09-0004.** Drinking Water Contaminants. 2009. Unites States Environmental Protection Agency (EPA).
- EU ☐ Russia Cooperation Programme.** 2009. Harmonization of Environmental Standards II. www.ippc-russia.org.
- Farmer V.C.** 1974. *The Infrared spectra mineral*. Mineralogical Society. Londres.
- Farrah, H., Pickering, W.E.** 1976. The sorption of zinc species by clay minerals. *Australian Journal of Chemistry* 29,1649-1656.
- Fernández, M.R., Fidalgo, J.A.** 1998. *Química General*. 5ª edición. Editorial Everest, León. 1007 págs.
- Fernández-González, M.V., Martín-García, J.M., Delgado, G., Párraga, J., Delgado, R.** 2013. A study of the chemical, mineralogical and physicochemical properties of peloids prepared with two medicinal waters from Lanjarón Spa (Granada, Spain). *Applied Clay Science*(80-81), 107-116.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y-W.** 2002 Antimony in the environment: a review focused on natural waters. *Earth-Science Reviews* 57, 125-176.
- Flurry, M., Harsh, J.B.** 2000. Remediation of uranium contaminated mine waste. State of Washington Water Research Center Report, WRR-04, 1-29
- Fraga, C.G.** 2005. Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. *Molecular aspects of medicine* 26, 235-244.
- Gad, S.C.** 2005a. Antimony. En: Wexler, P. (editor jefe). *Encyclopedia of Toxicology* vol. 1, 2ª edición Four-Volume Set, 2005. Elsevier. 148-150.
- Gad, S.C.** 2005b. Cobalt. En: Wexler, P. (editor jefe). *Encyclopedia of Toxicology* vol. 1, 2ª edición Four-Volume Set, 2005. Elsevier. 631-632.
- Gad, S.C.** 2005c. Nickel. En: Wexler, P. (editor jefe). *Encyclopedia of Toxicology* vol. 3, 2ª edición Four-Volume Set, 2005. Elsevier. 220-223.
- Gad, S.C.** 2005d. Copper. En: Wexler, P. (editor jefe). *Encyclopedia of Toxicology* vol. 1, 2ª edición Four-Volume Set, 2005. Elsevier. 665-667.
- Gad, S.C.** 2005e. Zinc. En: Wexler, P. (editor jefe). *Encyclopedia of Toxicology* vol. 4, 2ª edición Four-Volume Set, 2005. Elsevier. 479-481.

- Gad, S.C.** 2005f. Iron. En: Wexler, P. (editor jefe). Encyclopedia of Toxicology vol. 2, 2ª edición Four-Volume Set, 2005. Elsevier. 637-639.
- Gad, S.C.** 2005g. Manganese. En: Wexler, P. (editor jefe). Encyclopedia of Toxicology vol. 3, 2ª edición Four-Volume Set, 2005. Elsevier. 11-13.
- Galán, E.** 2003. Contaminación de suelos por metales pesados y regeneración. En: Emilio Galán Huertos (editor). Mineralogía Aplicada. Síntesis, 267-286.
- Galán, E.** 2006. Arcillas especiales I: caolines y arcillas caoliníferas. 105-136. En: Galán, E. (editor). Mineralogía aplicada. Editorial Síntesis. 429 págs.
- Galán, E., Álvarez, A., Estéban, M.A.** 1986. Characterization and technical properties of Mg-rich bentonite. Applied Clay Science 1, 295-309.
- Galán, E., Romero, A.** 2008. Contaminación de Suelos por Metales pesados. Macla 10, 48-60.
- Galzigna, L., Ceschi-Berrini, C., Moschin, E., Tolomio, C.** 1998. Thermal mud-pack as an anti-inflammatory treatment. Biomed & Pharmacother, 52, pp 408-409. Elsevier.
- Galzigna, L., Lalli, A., Moretto, C., Bettero, A.** 1995. Maturation of thermal mud under controlled conditions and identification of an anti-inflammatory fraction. Phys. Rehab. Kur. Med., vol. 5, 196-199.
- Galzigna, L., Moretto, C., Lalli, A.** 1996. Physical and biochemical changes of thermal mud after maturation. Biomed & Pharmacother, 50, pp 306-308. Elsevier.
- Gámiz, E., Martín-García, J.M., Fernández-González, M.V., Delgado, G., Delgado, R.** 2009. Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite-saponite peloids. Applied Clay Science 46, pp 117-123.
- Gaskova, O.L., Bukaty, M.B.** 2008. Sorption of different cations onto clay minerals: Modelling approach with ion exchange and surface complexation. Physics and Chemistry of the Earth 33, 1050-1055.
- Giacomino, M.I., de Michele, D.F.** 2007. Is mud an anti-inflammatory?. Anales de medicina intera 24(7), 352-353.
- Giménez, J., Martínez, M., de Pablo, J., Rovira, M., Duro, L.** 2007. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. Journal of hazardous materials 141, 575-580.
- Goldberg, S.** 1986. Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals. Soil Science Society of American Journal 50, 1154-1157.
- Goldberg, S. Forster, H.S., Godfrey, C.L.** 1996. Molybdenum adsorption on oxides, clay minerals and soils. Soil Science Society of American Journal 60, 425-432.
- Goldberg, S., Glaubig, R.A.** 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. Soil Science Society of American Journal 52, 1297-1300.
- Goldschmidt, V.M.** 1954. Geochemistry. Claredon Press Oxford. Londres. 730 págs.
- Gomes, C., Carretero, M.I., Pozo, M., Maraver, F., Cantista, P., Armijo, F., Legido J.L., Teixeira, F., Rautureau, M., Delgado, R.** 2013. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. Applied Clay Science 75-76, 28-38.

- Gomes, C., Silva, J.** 2006. The Negative Effects of Minerals on Human Health. 91-98. En: Gomes, C., Silva, J. (editores). Litografia da Maia. Maia. 300 págs.
- Gomes, C.S.F.,** 2013. Naturotherapies based on minerals. *Geomaterials* 3, 1-14.
- Gomes, C.S.F., Silva, J.B.P.** 2007. Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science* 36 (2997), pp 4-21.
- González, I., Galán, E., Romero, A.** 2011. Assessing soil quality in areas affected by sulfide mining. Application to soils in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain). *Minerals* 1, 73-108.
- Gromet, L. P., Dymek, R.F., Haskin L. A., Korotev, R.L.** 1984. The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2469-2482.
- Guo, T.Z., DeLaune, R.D., Patrick, W.H.** 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environment International* 23, 305-316.
- Gutiérrez Ríos, E.** 1985. Química. Reverté. Barcelona. 500 págs.
- Hahn, F.F., Guilmette R.A.** Uranium. En: Wexler, P. (editor jefe). *Encyclopedia of Toxicology* vol. 4, 2ª edición Four-Volume Set, 2005. Elsevier. 406-409.
- Hall, P.L.** 1987. Clays: their significance, properties, origins and uses. En: Wilson, M.J. (editor). *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie & Son. Londres. 308 págs.
- Health Canada.** 2012. Guidance on Heavy Metal Impurities in Cosmetics. http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/pubs/indust/heavy_metals-metaux_lourds/index-eng.php.
- Hickey, M. G., Kittrick, J. A.** 1984. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *Journal of Environmental Quality* 13, 372-376.
- Hiemstra, T., van Riemsdijk, W.H.** 1996. A surface structural approach to ion adsorption: the charge distribution, CD Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 179, 488-508.
- Hodgson, J.F., Tiller, K.G., Fellows, M.** 1969. Effect of iron removal on cobalt sorption by clays. *Soil Science* 108, 391.
- Hu, H., Allard, B., Grimvall, A.** 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials. *Water Air Soil Pollution* 40, 293-305.
- Hu, Q.H., Sun, G.X., Gao, X.B., Zhu, Y.G.** 2012. Conversion, sorption, and transport of arsenic species in geological media. *Applied Geochemistry* 27, 2197-2203.
- Huang, P.M., Germida, J.J.** 2002. Chemical and biochemical processes in the rhizosphere: metal pollutants, págs 381-438. En: Huang, P.M., Bollag, J.-M., Senesi, N. (editores). *Interactions Between Soil Particles and Microorganisms: Impact on the Terrestrial Ecosystem*. John Wiley & Sons, Nueva York.
- IGME.** 2005. Aguas Minerales y Termales. págs. 1-7.
- Islam, S., Haque, A., Islam, R., Yusuf, H.K.M.** 1999. Aluminium and calcium intoxication in young patients with writer's syndrome, 151-152. En: Abdulla, M., Bost, M., Gamon, S., Arnaud, P., Chazot,

G. (editores) New aspects of trace element research. 5th International Society for Trace Element Research in Humans, Londres.

Jackson, T. A. 1998. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. En: Parker, A., Rae, J.E. (editores), Environmental Interactions of Clays, Springer-Verlag, Berlin, 93-205.

Jiménez, B., Rodríguez-Estrella, R., Merino, R., Gómez, G., Rivera, L., González, M.J., Abad, E., Rivera, J. 2005. Results and evaluation of the first study of organochlorine contaminants (PCDDs, PCDFs, PCBs and DDTs), heavy metals and metalloids in birds from Baja California, México. Environmental Pollution 133, 139-146.

Kabata-Pendias, A. 1973. Uptake of cobalt and copper by clover from minerals impregnated by these cations. Roczn Glebozn 24, 273-287.

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B. 2007. Trace elements from soil to human. Springer. Berlín. 576 págs.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 1992. Trace Elements in Soils and Plants, 2ª edición. CRC Press, Boca Raton. 365 págs.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 2001. Trace Elements in Soils and Plants, 3ª ed. CRC Press, Boca Raton. 331 págs.

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 1999. Biogeochemistry of trace elements, 2ª edición, Wyd Nauk PWN, Warszawa.

Kabata-Pendias, A., Sadurski, W. 2004 Trace elements and compounds in soil. En: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepppler, M. (editores) Elements and their compounds in the environment, Wiley-VCH, Weinheim, 2ª edición, 79-99.

Kampf, N., Scheinost, A.C., Schultze, D. G. 2000. Oxide minerals. In Handbook of Soil Science, Sumner, M. E. (editor), CRC Press, Boca Raton, Florida. 125-168.

Kapp, R. 2005. Molybdenum. En: Wexler, P. (editor jefe). Encyclopedia of Toxicology vol. 3, 2ª edición Four-Volume Set, 2005. Elsevier. 145-148.

Kaufhold, S., Dohrmann, R., Koch, D., Houben, G. 2008. The pH of aqueous bentonite suspensions. Clay and Clay Minerals 56(3), 338-343.

Kielland, J. 1937. Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions. Journal of American Chemical Society, 59, 1675-1678.

Kim, Y., Cygan, R.T., Kirkpatrick, R.J. 1996. ¹³³Cs NMR and XPS investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. Geochimica et Cosmochimica Acta 60(6), 1041-1052.

Kinraide, T.B. 1991. Identity of the rhizotoxic aluminum species. En: Wright et al. (editores) Plant-soil interactions at low pH. Kluwer Publisher, Holanda, 717-728.

Klinkhammer, G.P., Palmer, M.R. 1991. Uranium in the Oceans - Where It Goes and Why. Geochimica et Cosmochimica Acta 55(7), 1799-1806.

Koch, D. 2002. Bentonite as basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. Applied Clay Science 21, 1-11

- Komatina, M.** (2004). Medical Geology-Effects of Geological Environments on Human Health. Amsterdam. Elsevier.
- Koroleva, M., Mangini, A.** 2004. Uranium (VI) uptake by calcium carbonates and lake sediments. Goldschmidt, Copenhagen. A496.
- Kotuby-Amacher, J., Gambrell, R. P.** 1988. Factors affecting trace metal mobility in subsurface soils. Editor. Factors affecting trace metal mobility in subsurface soils. U. S. Environmental Protection Agency. EPA/600/2-88/036.
- Kuo, S., Heilman, P. E., Baker, A. S.** 1983. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. Soil Science 135, 101-109.
- Lange, K., Rowe, R.K., Jamieson, H.** 2009. Diffusion of metals in geosynthetic clay liners. Geosynthetics international 16(1), 11-27.
- Latterell, J. J., Dowdy R. H., Larson, W. E.** 1978. Correlation of extractable metals and metal uptake of snap beans grown on soil amended with sewage sludge. Journal of Environmental Quality 7, 435-440.
- Laxen, D.P.H., Harrison, R.M.** 1983. The physio-chemical speciation of selected metals in the treated effluent of a lead-acid battery manufacturer and its effect on metal speciation in the receiving water. Water Resources 17, 71-80.
- Legido, J.L., Medina, C., Mourelle, M.L., Carretero, M.I., Pozo, M.** 2007. Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. Applied Clay Science, 36, 148-160.
- Lewis, J.** 1933. Semi-solid bath media or "peloids". Archives of Medical Hydrology 8, 181.
- Li, Y-H** (editor). 2000. A compendium of geochemistry: From solar nebula to the human brain. Princeton University Press, Princeton, Oxford. 475 págs.
- Lin, Z., Puls, R.W.** 2000 Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clays and aging process. Environmental Geology 39(7), 753-759.
- Lindsey, W.L.** 1979. Chemical equilibria in soils. Wiley & Sons. Nueva York, pp 449.
- Luoma, S.N.** 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review. Science of the Total Environment 28, 1-22.
- Ma, Y.B., Uren, N.C.** 1998. Transformations of heavy metals added to soil application of a new sequential extraction procedure. Geoderma 84, 157-168.
- Madejová, J., Komadel, P.** 2001. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. Clays and Clay Minerals, 49(5), 410-432.
- Manning, B.A., Goldberg, S.** 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. Soil Science Society of American Journal 60, 121-131.
- Maraver, F.** 2004. Vademécum de aguas mineromedicinales españolas. Instituto de salud Carlos III. 310 págs.
- Maraver, F., Armijo, F.** 2010. Vademécum II de aguas mineromedicinales españolas. Editorial Complutense. 365 págs.

- Marín, R.** 1996. Química, Microbiología, Tratamiento y Control Analítico de Aguas. Editorial Nanuk S.L. 246 págs.
- Martín Pozas, J.M.** 1978. Análisis cuantitativo de fases cristalinas por D.R.X. III Seminario sobre: Difracción por muestras policristalinas. Método de Debye-Scherrer. Instituto de Ciencias de la Educación. Universidad de Valladolid. 10/13 de Abril de 1978. Ed. José A. de Saja.
- Martinez, C.E., Motto, H.L.** 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. Environmental pollution 107, 153-158.
- Mason, B.** 1958. Principles of Geochemistry. J. Wiley and Sons. 328 págs.
- Massy, M.M., Cazaux, P., Traverse, P.** 1949. Sur la definition du terme "Péloide". Proceedings of the IV^{ème} Conférence Scientifique Internationale de Dax, 13-16 Octobre, 107-109, Dax [Imp. E. Larrat, S.A.R.L.
- McBride, M.B.** 1979. Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. Soil Science Society of America Journal 43, 693-698.
- McBride, M.B.** 1980. Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces. Soil Science Society of America Journal 44, 26-28.
- McBride, M.B.** 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press. Nueva York. 416 págs.
- McBride, M. B., Blasiak, J.J.** 1979. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acidic soil. Soil Science Society of American Journal 43, 866-870.
- McBride, M.B., Bouldin, D. R.** 1984. Long-term reactions of copper(II) in a contaminated calcareous soil. Soil Science Society of American Journal. 48, 560-59.
- McHardy, W.J., Birnie, A.C.** 1897. Scanning electron microscopy. 174-208. En: Wilson, M.J. (editor). A handbook of determinative methods in clay mineralogy. Blackie. Nueva York. 308 págs.
- McKinley, J.P., Zachara, J.M., Smith, S.C., Turner, G.D.** 1995. The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U(VI) to montmorillonite. Clays and Clay Minerals, 43(5), 586-598.
- McLean, J.E., Bledsoe, B.E.** 1992. Ground Water Issue. Behavior of metals in soils. EPA/540/S-92/018.
- McManus, J., Berelson, W.M., Klinkhammer, G.P., Hammond, D.E., Holm, C.** 2005, Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain: Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 95-108.
- Momčilović, B.** 2004. The copper group. In: Merian, E., Anke, A., Inhat, M., Stoeppler, M. (editores) Elements and their compounds in the environment. 2ª edición. VCH, Weinheim, 731-750.
- Monsef-Mirzai, P., McWhinnie, W.R.** 1983. Transition metal ion (Cu^{2+} , Mn^{2+} , VO^{2+})-montmorillonite interactions. Inorganica Chimica Acta 73, 41-44.
- Montgomery, J.M.** 1985. Water treatment principles and design. Wiley. Nueva York. 696 págs.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C.** 1989. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press. 332 págs.

- Morford, J.L., Russell, A.D., Emerson, S.** 2001. Trace metal evidence for changes in the redox environment associated with the transition from terrigenous clay to diatomaceous sediments, Saanich Inlet, BC. *Marine Geology* 174, 355-369.
- Navarro, A., Collado, D., Font, X.** 1998 Movilidad de los metales pesados en el acuífero deltaico del río Almanzora (Almería). *Tecnología del agua* 172, 33-45.
- Newman, M.C., Jagoe, C.H.** 1994. Ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments In: *Bioavailability physical, chemical and biological interactions*. Hamelink, J.L., Landrum, P.F., Bergman, H.L., Benson, W.H. Sesión 2 cap.2, Lewis Publishers, 23-30.
- Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Gómez Peral, M.A., ferpozzi, L.H., Baleani, O.A.** 1989. *Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the Pampa, Province of Córdoba, Argentina*. *Environ.Geol. Water Sci.* 14 (1) 3-16.
- Normativa CE Nº 1223/2009** del Parlamento Europeo y del Consejo de 30 de Noviembre de 2009 sobre productos cosméticos. 2009R1223 EN 11.07.2013 001.002 1.
- OMS/WHO.** 1997. Aluminium. *Environmental Health Criteria* 194, Ginebra.
- OMS/WHO.** 2004 y 2008. *Guidelines for drinking-water quality*. 3ª Edición.
- OMS/WHO.** 2011. *Guidelines for drinking-water quality*. 4ª Edición.
- OMS/WHO.** 2007. *Water-related diseases*.
- Orden 2770/2006**, de 11 de agosto, modificado por **Orden 761/2007**, de la Consejería de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio, por la que se procede al establecimiento de niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos contaminados de la Comunidad de Madrid. *BOCM* 204 , 29-30.
- Ouhadi, V.R., Yong, R.N., Rafiee, F., Goodarzi, A.R.** 2011. Impact of carbonate and heavy metals on micro-structural variations of clayey soils. *Applied Clay Science* 52, 228-234.
- Papadopoulos, P., Rowell, D.L.** 1988. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science* 39(1), 23-36.
- Pass, G.** 1973. *Ions in solution (3): Inorganic properties*. Oxford: Clarendon Press. 101 págs.
- Paterson, E., Swaffield, E.** 1987. Thermal Analysis. 99-132. En: Wilson, M.J. (editor). *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Blackie. Nueva York. 308 págs.
- Pelayo, M., García-Romero, E., Labajo, M.A., Pérez del Villar, L.** 2011. Occurrence of Fe-Mg-rich smectites and corrensite in the Morrón de Mateo bentonite deposit (Cabo de Gata region, Spain): A natural analogue of the bentonite barrier in a radwaste repository. *Applied Geochemistry* 26, 1153-1168.
- Percival, S.S.** 1995. Neutropenia caused by copper deficiency: possible mechanisms of action. *Nutrition Reviews* 53, 59-66.
- Persson, I.** 2010. Hydrated metal ions in aqueous solution: How regular are their structures?. *Pure Applied Chemistry* 82 (10), 1901-1917.
- Petersen, L.W., Moldrup, P., Jacobsen, O.H., Rolston, D.E.** 1996. Relations between specific surface area and soil physical and chemical properties. *Soil Science* 161, 9-21.

- Petrucchi, R., Harwood, W., Herring, G.** 2003. Química General. 8ª Edición. Prentice-Hall. 1179 págs.
- Pisani, S.** 1949. A propos de la classification des boues (Fanghi). Proceedings of the IV^{ème} Conférence Scientifique Internationale de Dax, 13-16 Octobre, 133-141, Dax [Imp. E. Larrat, S.A.R.L.
- Pisani, S.** 1951. I Peloide. En: Messini, M. (Editor), Trattato di Idroclimatologia Clinica II. Capelli, Bologna, pp. 1229-1374.
- Plumlee, G.S., Ziegler, T.L.** 2003. The medical geochemistry of dusts, soils, and other earth materials. Treatise on geochemistry 9, 263-310.
- Pluta, I.** 2001 Barium and radium discharged from coal mines in the Upper Silesia, Poland. Environmental Geology 40, 345-348.
- Polizzi, S., Pira, E., Ferrara, M., Bugiani, M., Papaleo, A., Albera, R., Palmi, S.** 2002. Neuro toxic effects of aluminium among foundry workers and Alzheimer's disease. Neurotoxicology 23, 761-774
- Pozo, E., Martín Rubí, J.A., Pozo, M.** 2011a. Estudio mineralógico y químico de arcillas comunes españolas para su empleo en peloterapia. Boletín Geológico y Minero, **122**(3): p. 389-400.
- Pozo, E., Martín Rubí, J.A., Pozo, M.** 2011b. Caracterización de bentonitas, arcillas fibrosas y arcillas caoliníferas para su empleo en peloterapia. Boletín Geológico y Minero, **122**(3): p. 401-412.
- Pozo, M.** 2008. Propiedades físicas y físico-químicas de las arcillas de interés en centros termales. pp. 61-94. En: Investigaciones en el ámbito iberoamericano sobre peloides termales (Ed. J.L. Legido y M.L. Mourelle). Universidade de Vigo, Servizo de Publicacións. Congresos 58. 308 pp. ISBN. 978-84-8158-385-4.
- Pozo, M., Carretero, M.I.** 2008. Recursos minerales y salud, Revista Enseñanza de las Ciencias de la Tierra. Monográfico recursos geológicos, 16(3), 262-275.
- Pozo, M., Casas, J., Martín de Vidales, J.L., Medina, J.A., Martín Rubí, J.A.** 1999. Características texturales y composicionales en depósitos de arcillas magnéticas de la cuenca de Madrid. II) Bentonitas (Sector Cabañas de la Sagra-Yuncillos). Boletín Geológico y Minero 110(3), 273-296.
- Pozo, M., Casas, J., Medina, J.A., Martín Rubí, J.A.** 2001. Características texturales y composicionales en depósitos de arcillas magnéticas de la cuenca de Madrid. III) Bentonitas (Sector Villaluenga-Magán). Boletín Geológico y Minero 112 (4), 107-124.
- Pozo, M., Cuevas, J., Moreno, A., Redondo, R., Leguey, S.** 1991. Caracterización de arcillas magnéticas bentoníticas en la zona de Yuncos (Toledo). Boletín Geológico y Minero 102(6), 893-904 págs.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Maraver, F., Pozo, E., Gómez, I., Armijo, F., Martín Rubí, J.A.** 2013. Composition and physical-physicochemical properties of peloids used in Spanish Spas: a comparative study. Applied Clay science 83-84, 270-279.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Maraver, F., Pozo, E., Medina, J.A.** 2009. Study of potential availability of trace elements from compositionally different therapeutic muds used in spas. Book of Abstracts. International Symposium on Mineralogy, Environment and Health. Champs-sur-Marne, pp.32-33.
- Pozo, M., Carretero, M.I., Pozo, E., Martín Rubí, J.A., Maraver, F.** 2010a. *Caracterización mineralógica y química de peloides españoles y argentinos. Evaluación de elementos traza potencialmente tóxicos.* Libro de resúmenes del II Congreso Iberoamericano de Peloides, págs. 37-38.

- Pozo, M., Carretero, M.I., Pozo, E., Martín Rubí, J.A., Maraver, F.** 2010b. Caracterización mineralógica y química de peloides españoles y argentinos. Evaluación de elementos traza potencialmente tóxicos. Libro de resúmenes del II Congreso Iberoamericano de Peloides, págs. 37-38.
- Pozo, M., Pozo, E., Martín Rubí, J.A.** 2010c. Caracterización de arcillas españolas para su empleo en la elaboración de peloides termales. En: Libro de Actas de Iº Congreso Nacional de Minerales industriales, 169-174 (Fueyo Editores).
- Prieto, G.** 1998. Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia). *Journal of Geochemical Exploration* 64, 215-222.
- Puls, R. W., Powell, R. M., Clark, D., Eldred, C.J.** 1991. Effect of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite. *Water, Air, and Soil Pollution* 57-58, 423-430.
- Rai, D., Sass, B.M. Moore, D.A.** 1987. Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorganic Chemistry* 26, 345-349.
- Rambaud, A.** 1989. Les boues thermales. En: Chr. Hérisson (Ed.). *Crénothérapie et Réadaptation*. Masson, Paris, pp 9-19.
- Real Decreto de España 140/2003** de 7 de Febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios del agua de consumo humano. BOE 45, 7728-77245.
- Real Decreto de España 1310/1990** de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario. BOE 262, 32339-323340.
- Real Decreto 1798/2010**, de 30 de diciembre, por el que se regula la explotación y comercialización de aguas minerales naturales y aguas de manantial envasadas para consumo humano. BOE 16, 6111-6133.
- Reimann, C., de Caritat, P.** 1998. Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist. Springer-Verlag, Berlin. 398 págs.
- Repetto, R., Repetto, G.** 2000. *Metales*. En: E. Mencías Rodríguez y L.M. Mayero Franco (editores). *Manual de Toxicología Básica*. pp 619-647.
- Robertson, F.N.** 1989. Arsenic in groundwater under oxidizing conditions, south-west United States. *Environmental Geochemistry and Health* 11, 171-185.
- Rodríguez Renuncio, J.A., Ruiz Sánchez, J.J., Urieta Navarro, J.S.** 2000. *Termodinámica Química*. Editorial Síntesis, 2ª Edición. 384 págs.
- Rosas, H.** 2001. Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del Llobregat. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. 330 págs.
- Rybicka, E.H., Calmano, W., Breeger, A.** 1995. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals: An experimental study. *Applied Clay Science* 9, 369-381.
- Sahai, N.** (2007). Medical Mineralogy and Geochemistry: An interfacial science. *Elements* 3, 381-384.
- Sahai, N y Schoonen, M.A.A.** (Editores). 2006. *Medical Mineralogy and Geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* vol.64. Geochemical Society, Mineralogical Association of America

- Sánchez, C.J., Parras, J., Carretero, M.I.** 2002. The effect of maturation upon the mineralogical and physicochemical properties of illitic-smectitic clays for pelotherapy. *Clay Minerals* 37, 457-463.
- Schindler, P.W., Liechti, P., Westall, J.C., Neth, J.** 1997. Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface. *Agricultural Science* 35, 219-230.
- Schultz, L.G.** 1964. Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-ray and Chemical Data for the Pierre Shale. Geological Survey Professional Paper 391-C. 31 págs.
- Selinus, O., Alloway, B., Centeno, J., Finkelman, R., Fuge, R., Lindh, U. y Smedley, P.** (Editores). 2005. *Essentials of Medical Geology. Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Elsevier.
- Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K.G.** 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management*, 87, 46-58.
- Setti, M., López-Galindo, A., Fenoll Hach-Ali, P., Viseras, C., Veniale, F.** 2004. Healing clays: need of certification for suitable uses. 8th Congreso Mineralogía Aplicada, Aguas de Lindoia (Sao Paulo, Brasil), p 54. Abstract.
- Shannon, R.D.** 1974. Revised effective radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* A32, 751-767.
- Shotyk, W., Krachler, M., Chen, B.** 2004. Antimony in recent, ombrotrophic peat from Switzerland and Scotland: Comparison with natural background values (5,320 to 8,020 14C yr BP) and implications for the global atmospheric Sb cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 18(1), GB1016, doi:10.1029/2003GB002113.
- Siantar, D.P., Fripiat, J.J.** 1995. Lead retention and complexation in magnesium smectite (hectorite). *Journal of colloid and interface science* 169(2), 400-407.
- Silveira, D. J., Sommers, L. E.** 1977. Extractability of copper, zinc, cadmium, and lead in soils incubated with sewage sludge. *Journal of Environmental. Quality* 6, 47-52.
- Skempton, A.W.** 1953. The colloidal "activity" of clays. *Proceedings del 3^{er} International Conference of Soil Mechanics and Foundation Engineering* (1) 57-60.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.** 2001. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta Edición. McGraw Hill. Madrid. 1028 págs.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G.** 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.
- Smedley, P.L., Nicolli, H.B., Macdonald, D.M.J., Barros, A.J., Tullio, J.O.** 2002. Hydrogeochemistry of arsenic and other inorganic constituents in groundwaters from La Pampa, Argentina. *Applied Geochemistry* 17, 259-284.
- Smith, K. S., Huyck, H.L.O.** 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. En: Plumlee, G.S., y Logsdon, M.J. (editores). *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Society of Economic Geologists, Reviews in Economic Geology*, v.6A, 29-70.
- Soria, M.L., Repetto, G., Repetto, M.** 1995. Revisión general de la toxicología de los metales. En: M. Repetto (editor). *Toxicología Avanzada*. Díaz de los Santos, Madrid.

- Sparks, D. L.** 2003. Environmental Soil Chemistry, 2ª edición. Academic Press, San Diego. 352 págs.
- Sposito, G.** 1984. The surface chemistry of soils, Oxford University Press, 234 págs.
- Sposito, G.** 1989. The Chemistry of Soils. 1ª Edición. Oxford University Press. Nueva York. 277 págs.
- Sposito, G.** 1996. The Environmental Chemistry of Aluminum, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Suarez, M.** 2010. Avances en cristalografía de filosilicatos. Macla 13, 27-29.
- Stollenwerk, K. G., Grove, D.B.** 1985. Adsorption and desorption of hexavalent chromium in an alluvial aquifer near Telluride, Colorado. Journal of Environmental. Quality 14, 150-155.
- Sullivan, K.A., Aller, R.C.** 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 1465-1477.
- Summa, V., Tateo, F.** 1998. The use of pelitic raw materials in thermal centres: mineralogy, geochemistry, grain size and leaching test: examples from the Lucania area (southern Italy). Applied Clay Science, 12, 403-417.
- Sylwester, E.R., Hudson, E.A., Allen, P.G.** 2000. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. Geochimica et Cosmochimica Acta 64 (14), 2431-2438.
- Tateo, F., Agnini, C., Carraro, A., Giannossi, M.L., Margiotta, S., Medici, L., Finizio, F.E., Summa, V.** 2010. Short-term and long-term maturation of different clays for pelotherapy in an alkaline-sulphate mineral water (Rapolla, Italy). Applied Clay Science 50, 503-511.
- Tateo, F., Summa, V.** 2007. Element mobility in clays for healing use. Applied Clay Science 36, 64-76.
- Tateo, F., Summa, V., Bonelli, C.G., Bentivenga, G.** 2001. Mineralogy and geochemistry of herbicidal clays for internal use: simulation of the digestive process. Applied Clay Science 20, 97-109.
- Tateo, F., Summa, V., Giannossi, M.L., Ferraro, G.** 2006. Healing clays: Mineralogical and geochemical constraints on the preparation of clay-water suspension (argillic water). Applied Clay Science 33, 181-194.
- Tateo, F., Summa, V.** 2007. Element mobility in clays for healing use. Applied Clay Science 36, 64-76.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M.** 1980. Trace metal speciation in the Yamaoka and St. Francois Rivers (Quebec). Canadian Journal of Earth Science 17, 90-105.
- Tiller, K.G., Gerth, J., Brümmer, G.** 1984a. The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: Procedure for partition of bound forms and their interpretation. Geoderma 34, 1-16.
- Tiller, K.G., Gerth, J., Brümmer, G.** 1984b. The relative affinity of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite. Geoderma 34, 17-35.
- Tiller, K.G., Honeysett, J.L., Hallsworth, E.G.** 1969. The isotopically exchangeable form of native and applied cobalt in soils. Australian Journal of Soil Research 7, 43-56.
- Tolomio, C., Berrini, C.C., Moschin, E., Galzigna, L.** 1999. Colonization by diatoms and anti-rheumatic activity of thermal mud. Cell. Biochemistry and Function 17, 29-33.
- Tonkin, J.W., Balistrieri, L.S., Murray, J.W.** (2004) Modeling sorption of divalent cations on hydrous manganese oxide. Applied Geochemistry 19, 29-53.

- Tribouillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A.** 2006, Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology* 232, 12-32.
- Undabeytia T., Nir, S., Rytwo, G., Serban, C., Morillo, E., Maqueda, C.** 2002. Modelling adsorption-desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite. *Environmental Science Technology* 36, 2677-2683.
- Van der Marel, H.W.** 1966. Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures. *Contrib. Mineral.Petrol.* 12. 96-138.
- Van der Marel, H.W., Beutelspacher, H.** 1976. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures.* Elsevier. Amsterdam. 396 págs.
- Van Olphen, H., Fripiat, J.J.** 1979. *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals.* Pergamon. Oxford. 346 págs.
- Vaughan, D.J. y Wogelius, R.A.** 2000. *Environmental Mineralogy.* EMU Notes in Mineralogy 2. Eötvös University Press.
- Veniale, F., Barberis, E., Carcagiu G., Morandi, N., Setti, M., Tamanini, M., Tessier, D.** 2004. Formulation of muds for pelotherapy: effects of "maduration" by different mineral waters. *Applied Clay Science*, 25, 135-148.
- Veniale, F., Bettero, Jobstraibizer, A., Setti, M.** 2007. Thermal muds: Perspectives of innovations. *Applied Clay Science*. 36, 141-147.
- Vignati, D.** 2004. Trace metal partitioning in freshwater as a function of environmental variables and its implications for metal bioavailability. Tesis Doctoral, Université de Genève.
- Violante, A., Huang, P.M., Bollag, J.M., Gianfreda, L.** 2002. *Soil Mineral-Organic Matter-Microorganism Interactions and Ecosystem Health: Dynamics, Mobility and Transformations of Pollutants and Nutrients.* Developments in Soil Science, 28A, Elsevier. Nueva York.
- Violante, A., Krishnamurti, G.S.R., Pigna, M.** 2008. Factors affecting the sorption-desorption of trace elements in soil environments. En: Violante, A., Huang, P.M., Gadd, G.M. (editores) *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments.* John Wiley & Sons. 658 págs.
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A.G., Pigna, M.** 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 10(3), 268-292.
- Volkov A.G., Paula S., Deamer, D.W.** 1997. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Biochemical Bioenergetics* 42, 153-160.
- Wang, S., Mulligan, K.N.** 2006. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials* B138, 459-470.
- Wehrli, B., Stumm, W.** 1989. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53(1), 69-77.
- White, G.N., Zelazny, L.W.** 1988. Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 36. 141.

- Wignall, P.B., Maynard, J.R.** 1993. The sequence stratigraphy of transgressive black shales. En: Katz, B.J., Pratt, L.M. (editores), *Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework*. American Association of Petroleum Geologists, *Studies in Geology*, 37, 35-47.
- Witczak, S., Adamczyk, A.** 1995. Catalog of selected physical and chemical indices for ground water contamination, and analytical methods. *Bibl Monitor Środowiska*, Warszawa (en Polaco).
- Wolthers, M.** 2004. Geochemistry and environmental mineralogy of the iron-sulphur-arsenic system. Tesis Doctoral. 192 págs. Universidad de Utrecht.
- Xu, H., Allard, B., Grimvall, A.** 1988. Influence of pH and organic substance on the adsorption of As (V) on geological materials. *Water air soil pollution* 50, 293-305.
- Yan, X.-P., Kerrich, R., Hendry, M.J.** 2000. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 2637-2648.
- Yukselen-Aksoy, Y., Kaya, A.** 2010. Method dependency of relationships between specific surface area and soil physicochemical properties. *Applied Clay Science* 50, 182-190.
- Zachara, J. M., Girvin, D.C., Schmidt, R.L., Resch, C. T.** 1987. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in presence of major ground water ions. *Environmental Science and Technology* 21, 589-594.
- Zachara, J.M., Kittrick, J.A., Harsh, J.B.** 1988. The mechanism of Zn^{2+} adsorption on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2281-2291.
- Zachara, J.M., Smith, S.C.** 1994. Edge complexation reactions of cadmium on specimen and soil-derived smectite. *Soil Science Society of American Journal*, 58(3), 762-769.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., McKinley, J.P., Resch, C.T.** 1993. Cadmium sorption on specimen and soil smectite in sodium and calcium electrolytes. *Soil Science Society of American Journal* 57, 1491-1501.
- Zachara, J.M., Cowan, C.E., Schmidt, R.L., Ainsworth, C.C.** 1988. Chromate adsorption on kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 36, 317-326.
- Zhang, P., Brady, P.V., Arthur, S.E, Zhou, W., Sawyer, D., Hesterberg, D.A.** 2001. Adsorption of barium (II) on montmorillonite: an EXAFS study. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects* 190, 239-249.
- Zheng, Y., Anderson, R.F., Van Geen, A., Kuwabara, J.** 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 4165-4178.
- Zobrist, J., Dowdle, P.R., Davis, J.A., Oremland, R.S.** 2000. Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate. *Environmental Science Technology* 34, 4747-4753.

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Capítulo I

Figura 1. 1. Aspecto de un peloide preparado en balneario.....	4
Figura 1. 2. Esquema simplificado de formación de un peloide.	5
Figura 1. 3. Barro de DAX y las cianobacterias cultivadas	5
Figura 1. 4. Clasificación de peloides en función de su origen, composición y aplicación.....	6
Figura 1. 5. Esquema de la interacción peloide \leftrightarrow piel y la generación de la interfase (sudor).	8
Figura 1. 6. Tabla periódica con los elementos tóxicos y esenciales.	9
Figura 1. 7. Curva de niveles beneficiosos y tóxicos para elementos potencialmente tóxicos	10
Figura 1. 8. Índice de distribución relativa (RDI) de las relaciones estadísticamente significativas entre los metales traza y el contenido de la fracción arcilla (CF) en suelos minerales.....	12
Figura 1. 9. Tipos de aguas minerales.	15
Figura 1. 10. Clasificación de aguas mineromedicinales.....	16
Figura 1. 11. Composición de las aguas subterráneas según las unidades litológicas atravesadas.	16
Figura 1. 12. A) Capa tetraédrica mostrando disposición hexagonal. B) Capas tetraédrica y octaédrica formando una lámina 2:1.....	20
Figura 1. 13. A) Capa trioctaédrica. B) Capa dioctaédrica.	20
Figura 1. 14. Propiedades físicas y físico-químicas de las arcillas.	22
Figura 1. 15. Esquema general de la investigación.....	28

Tabla 1. 1. Relación de elementos traza esenciales y no esenciales para el ser humano	9
Tabla 1. 2. Deficiencias y efectos tóxicos (exceso) de algunos elementos tóxicos y tóxicos/esenciales en la salud humana.....	10
Tabla 1. 3. Rango y valor medio de algunos elementos traza en diversas litologías de la corteza terrestre.....	21
Tabla 1. 4. Valores medios mundiales de algunos elementos traza constituyentes de suelos superficiales	13
Tabla 1. 5. Valores medios de contenido de algunos elementos traza en un suelo arcilloso tipo (>20% de fracción arcilla <0,02 mm).....	13
Tabla 1. 6. Concentraciones máximas aceptables y toxicidad (fitotoxicidad) de algunos elementos traza en suelos.....	13
Tabla 1. 7. Valores de referencia generales para Suelos de la Comunidad de Madrid	14
Tabla 1. 8. Concentración máxima de impurezas de elementos traza en cosméticos	14
Tabla 1. 9. Valores de residuo seco y tipo de mineralización	15
Tabla 1. 10. Tipos de aguas minerales y sus principales beneficios en función del anión.....	17
Tabla 1. 11. Concentraciones medias de algunos elementos traza en aguas de mar y ríos	18
Tabla 1. 12. Límites máximos de contenido en elementos traza en aguas de consumo	19
Tabla 1. 13. Clasificación de los filosilicatos presentes como minerales de la arcilla.....	21

Capítulo II

Figura 2. 1. Procedencia de los materiales arcillosos.	31
Figura 2. 2. Localización de las aguas mineromedicinales.	33
Figura 2. 3. Técnicas analíticas empleadas en la investigación.....	34
Figura 2. 4. Ejemplo de celda unidad y los planos de átomos.	35
Figura 2. 5. Difracción de rayos X sobre la estructura cristalina. Ley de Bragg.	36
Figura 2. 6. Ejemplo de difracción; en A el plano perpendicular bisecta al haz incidente y difractado	36

Figura 2. 7. Equipo de difracción de rayos X	36
Figura 2. 8. Vibración de tensión (izquierda) y de deformación (derecha) de una molécula.	39
Figura 2. 9. Ejemplo de diagrama de FTIR de una saponita	40
Figura 2. 10. Equipo TA Q-500 thermobalance (TA Instruments).	40
Figura 2. 11. Microscopio Electrónico de Barrido S-3000N.....	41
Figura 2. 12. Equipo de Fluorescencia de Rayos X y perladora Perlex® de Panalytical.....	42
Figura 2. 13. Esquema de un ICP-MS	44
Figura 2. 14. Esquema de un cuádrupolo.	45
Figura 2. 15. Ecuación B.E.T	46
Figura 2. 16. Llenado de capas según el modelo B.E.T.	47
Figura 2. 17. Equipo Micromeritics ASAP 2020.	47
Figura 2. 18. Esquema del procedimiento inicial para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico	48
Figura 2. 19. Carta de plasticidad de Casagrande.....	50
Figura 2. 20. Equipo Sedigraph 5100.....	50
Figura 2. 21. Medida de partículas en el equipo Sedigraph	51

Tabla 2. 1. Siglas, procedencia, tipo y color de las arcillas estudiadas.	32
Tabla 2. 2. Descripción de visu de las arcillas estudiadas	32
Tabla 2. 3. Siglas, procedencia y tipo de las aguas mineromedicinales muestreadas.....	33
Tabla 2. 4. Condiciones de medida del equipo de difracción de rayos X.	37
Tabla 2. 5. Efecto de algunos tratamientos sobre el espaciado basal de algunos minerales de la arcilla	38
Tabla 2. 6. Poderes reflectantes empleados	39
Tabla 2. 7. Relación de elementos mayores medidos por FRX y su límite de detección.	43
Tabla 2. 8. Elementos traza medidos por FRX y sus límites de detección.....	43
Tabla 2. 9. Límites de detección en ICP-MS.	45
Tabla 2. 10. Valores de plasticidad típicos de algunos minerales de la arcilla.	49

Capítulo III

Figura 3. 1. Mineralogía total de las arcillas comunes.	57
Figura 3. 2. Diagrama de polvo total de la muestra BAI-1.....	59
Figura 3. 3. Diagrama de polvo total de la muestra BAI-2.....	60
Figura 3. 4. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).	61
Figura 3. 5. Diagrama de polvo total de la muestra BAI-3.....	62
Figura 3. 6. Diagrama de polvo total de la muestra CAR-1.....	63
Figura 3. 7. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).	64
Figura 3. 8. Diagrama de polvo total de la muestra CAR-2.....	65
Figura 3. 9. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).	66
Figura 3. 10. Análisis químico de elementos mayores en las arcillas comunes.....	68
Figura 3. 11. Diagrama de correlación de Al_2O_3 frente a Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO y K_2O para las arcillas comunes.	69
Figura 3. 12. Concentración de elementos traza en las arcillas comunes.	71
Figura 3. 13. Correlación de algunos elementos traza con Al_2O_3 para las arcillas comunes.....	72
Figura 3. 14. Correlación de algunos elementos traza con CaO para las arcillas comunes.....	72
Figura 3. 15. Curvas granulométricas acumuladas de las arcillas comunes.	73

Figura 3. 16. Granulometría y S_{BET} de las arcillas comunes.	74
Figura 3. 17. Espectro de infrarrojos para la muestra CAR-2.	75
Figura 3. 18. Mineralogía total de la arcilla caolinífera.	76
Figura 3. 19. Diagrama de polvo total de la muestra POV.	77
Figura 3. 20. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).	78
Figura 3. 21. Análisis químico de elementos mayores en la arcilla caolinífera.	79
Figura 3. 22. Concentración en elementos traza en la arcilla caolinífera.	80
Figura 3. 23. Curva granulométrica acumulada de la arcilla caolinífera.	81
Figura 3. 24. Mineralogía total y de la fracción arcilla de las bentonitas.	85
Figura 3. 25. Diagrama de polvo total de la muestra MAG.	89
Figura 3. 26. Diagrama de polvo total de la muestra YUN-1.	90
Figura 3. 27. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).	91
Figura 3. 28. Diagrama de polvo total de la muestra YUN-2.	92
Figura 3. 29. Diagrama de polvo total de la muestra ARC.	93
Figura 3. 30. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).	94
Figura 3. 31. Diagrama de polvo total de la muestra SES.	95
Figura 3. 32. Diagrama de polvo total de la muestra ESC.	96
Figura 3. 33. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).	97
Figura 3. 34. Diagrama de polvo total de la muestra CAB-2.	98
Figura 3. 35. Agregado orientado de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).	99
Figura 3. 36. Análisis químico de elementos mayores en las bentonitas.	101
Figura 3. 37. Diagrama de correlación de Al_2O_3 frente a Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO y K_2O para las bentonitas.	102
Figura 3. 38. Diagrama de correlación de MgO frente a Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO y K_2O para las bentonitas.	103
Figura 3. 39. Concentración de elementos traza en las bentonitas (I).	105
Figura 3. 40. Concentración de elementos traza en las bentonitas (II).	106
Figura 3. 41. Correlación de algunos elementos traza con Al_2O_3 en las bentonitas trioctaédricas.	106
Figura 3. 42. Correlación de algunos elementos traza con CaO en las bentonitas trioctaédricas.	107
Figura 3. 43. Correlación de algunos elementos traza con Al_2O_3 en las bentonitas dioctaédricas.	107
Figura 3. 44. Correlación de algunos elementos traza con CaO en las bentonitas dioctaédricas.	108
Figura 3. 45. Curvas granulométricas acumuladas de las bentonitas.	108
Figura 3. 46. Espectro de infrarrojos para la muestra YUN-2.	110
Figura 3. 47. Mineralogía total y de la fracción arcilla de las arcillas fibrosas.	112
Figura 3. 48. Diagrama de polvo total de la muestra MAD.	114
Figura 3. 49. Diagrama de polvo total de la muestra VIC.	115
Figura 3. 50. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).	116
Figura 3. 51. Diagrama de polvo total de la muestra CAB-1.	117
Figura 3. 52. Agregados orientados de la fracción arcilla secada al aire (azul), solvatada con etilenglicol (rojo) y tratada a 550°C (verde).	118
Figura 3. 53. Análisis químico de elementos mayores en las arcillas fibrosas.	120
Figura 3. 54. Concentración en elementos traza para las arcillas fibrosas (I).	121
Figura 3. 55. Concentración en elementos traza para las arcillas fibrosas (II).	122
Figura 3. 56. Curvas de distribución granulométrica acumulada de las arcillas fibrosas.	122
Figura 3. 57. Análisis químico de arsénico en las muestras estudiadas.	124
Figura 3. 58. Análisis químico de plomo en las muestras estudiadas.	125

Figura 3. 59. Análisis químico de uranio en las muestras estudiadas.	125
Figura 3. 60. Análisis químico de cobalto, níquel y zinc en las muestra estudiadas.	126
Figura 3. 61. Análisis químico de vanadio y cromo en las muestras estudiadas.	127
Figura 3. 62. Análisis químico de cobre en las muestras estudiadas.	128
Figura 3. 63. Comparación entre peloides españoles, TERDAX y las arcillas comunes estudiadas.	129
Figura 3. 64. Comparación entre peloides españoles, TERDAX y la arcilla caolinífera estudiada.	129
Figura 3. 65. Comparación entre peloides españoles, TERDAX y las bentonitas estudiadas.	130
Figura 3. 66. Comparación entre peloides españoles, TERDAX y las arcillas fibrosas estudiadas.	130
Figura 3. 67. Geodisponibilidad de elementos traza en las muestras estudiadas.	131
Figura 3. 68. A) Concentración de aluminio y cinc, B) Concentración de sodio	135
Figura 3. 69. Localización de las aguas mineromedicinales	136
Figura 3. 70. Concentración de Fe en las aguas mineromedicinales.	137
Figura 3. 71. Concentración de Mn en las aguas mineromedicinales.	137
Figura 3. 72. Concentración de aniones en las aguas mineromedicinales	138
Figura 3. 73. DRX del residuo seco del agua de Archena (AR) y Carabaña (CA).	140

* * *

Tabla 3. 1. Mineralogía total de las arcillas comunes y de la fracción arcilla recalculada al porcentaje de filosilicatos.	55
Tabla 3. 2. Elementos mayores en las arcillas comunes.	67
Tabla 3. 3. Análisis de elementos traza en las arcillas comunes.	69
Tabla 3. 4. Distribución granulométrica de las arcillas comunes.	73
Tabla 3. 5. Resultados de superficie específica para las arcillas comunes	74
Tabla 3. 6. Porcentajes de pérdida de peso en termogravimetría para CAR-2 inicial	75
Tabla 3. 7. Mineralogía total de la arcilla caolinítica y de la fracción arcilla recalculada al porcentaje de filosilicatos.	76
Tabla 3. 8. Elementos mayores de la arcilla caolinítica	79
Tabla 3. 9. Análisis de elementos traza en la arcilla caolinífera	80
Tabla 3. 10. Distribución granulométrica de la muestra POV.	81
Tabla 3. 11. Resultado de superficie específica para la arcilla caolinífera.	81
Tabla 3. 12. Mineralogía total de bentonitas y de la fracción arcilla recalculada al porcentaje de filosilicatos.	82
Tabla 3. 13. Elementos mayores en las bentonitas.	100
Tabla 3. 14. Análisis de elementos traza de las bentonitas.	103
Tabla 3. 15. Distribución granulométrica de las bentonitas	109
Tabla 3. 16. Resultados de superficie específica para las bentonitas.	109
Tabla 3. 17. Porcentajes de pérdida de peso en termogravimetría para CAR-2 inicial	110
Tabla 3. 18. Mineralogía total de las arcillas fibrosas y de la fracción arcilla recalculada al porcentaje de filosilicatos.	111
Tabla 3. 19. Elementos mayores en las arcillas fibrosas.	119
Tabla 3. 20. Análisis de elementos traza en las arcillas fibrosas.	120
Tabla 3. 21. Distribución granulométrica de las arcillas fibrosas.	123
Tabla 3. 22. Resultado de superficie específica para las arcillas fibrosas.	123
Tabla 3. 23. Análisis químico de los máximos contenidos en elementos traza procedentes de peloides españoles y TERDAX.	128
Tabla 3. 24. Análisis químico de las aguas de referencia elegidas	133
Tabla 3. 25. Cantidades necesarias para la preparación de las aguas minerales sintéticas.	133
Tabla 3. 26. Valores de conductividad y pH en aguas minerales sintéticas.	134

Tabla 3. 27. Composición de las aguas minerales sintéticas CLOR, BIC y SUL sin ensayar	134
Tabla 3. 28. Parámetros iniciales de las aguas mineromedicinales empleadas.	136
Tabla 3. 29. Composición de las aguas minero medicinales de Fuentes del Trampal (TRA), Archena (AR) y Carabaña (CA).....	137
Tabla 3. 30. Análisis de aniones de las aguas mineromedicinales	138

Lámina 1. Microscopía electrónica de barrido y análisis EDX de arcillas comunes.	58
Lámina 2. Microscopía electrónica de barrido de las bentonitas.	86
Lámina 3. Microscopía electrónica de barrido y análisis EDX de las bentonitas.....	87
Lámina 4. Microscopía electrónica de barrido de las arcillas fibrosas.	113
Lámina 5. Examen mediante microscopía óptica de los residuos secos de las aguas mineromedicinales	139

Capítulo IV

Figura 4. 1. Localización de las muestras.	142
Figura 4. 2. Esquema de la metodología de trabajo empleada.	143
Figura 4. 3. Concentración de elementos tóxicos en extractos en contacto con BAI-1	144
Figura 4. 4. Concentración de elementos tóxico/esenciales en los extractos en contacto con BAI-1	145
Figura 4. 5. Concentración de elementos tóxicos en los extractos en contacto con CAR-1.....	146
Figura 4. 6. Concentración de elementos tóxico/esenciales en extractos en contacto con CAR-1.....	146
Figura 4. 7. Concentración de elementos tóxicos en extractos en contacto con ARC	147
Figura 4. 8. Concentración de elementos tóxico/esenciales en los extractos en contacto con ARC	148
Figura 4. 9. Concentración de elementos tóxicos en los extractos en contacto con YUN-1	149
Figura 4. 10. Concentración de elementos tóxico/esenciales en los extractos en contacto con YUN-1	149
Figura 4. 11. Concentración de elementos tóxicos en los extractos en contacto con MAD	150
Figura 4. 12. Concentración de elementos tóxico/esenciales en los extractos en contacto con MAD	151
Figura 4. 13. Concentración de elementos tóxicos en los extractos en contacto con VIC.....	152
Figura 4. 14. Concentración de elementos tóxico/esenciales en los extractos en contacto con VIC.....	152
Figura 4. 15. A) Comparativa de diagramas de rayos X de BAI-1 a distinto pH inicial. B) Mineralogía total de la muestra BAI-1 inicial y en ensayos con distinto pH inicial.	158
Figura 4. 16. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras BAI-1 inicial y ensayadas.	159
Figura 4. 17. Análisis de elementos mayores de la muestra BAI-1 inicial y tratada a distintos pH iniciales ..	160
Figura 4. 18. A) Comparativa de diagramas de rayos X de CAR-1 a distintos pH iniciales. B) Mineralogía total de la muestra CAR inicial y en ensayos con distinto pH inicial.....	162
Figura 4. 19. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras CAR-1 inicial y ensayadas.	163
Figura 4. 20. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR inicial y tratada a distintos pH iniciales. ...	164
Figura 4. 21. A) Comparativa de diagramas de rayos X de ARC a distintos pH iniciales. B) Mineralogía total de la muestra ARC inicial y en ensayos con distinto pH inicial	166
Figura 4. 22. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras ARC inicial y ensayadas.	167
Figura 4. 23. Análisis de elementos mayores de la muestra ARC inicial y tratada a distintos pH iniciales	168
Figura 4. 24. A) Comparativa de diagramas de rayos X de YUN-1 a distintos pH iniciales. B) Mineralogía de la muestra YUN-1 inicial y de los ensayos a distinto pH inicial.....	170
Figura 4. 25. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras YUN-1 inicial y ensayadas.	171
Figura 4. 26. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-1 inicial y tratada a distintos	

pH iniciales	172
Figura 4. 27. A) Comparativa de diagramas de rayos X de MAD a distintos pH iniciales. B) Mineralogía de la muestra MAD inicial y de los ensayos a distinto pH inicial.	174
Figura 4. 28. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras MAD inicial y ensayadas.	175
Figura 4. 29. Análisis de elementos mayores de la muestra MAD inicial y tratada a distintos pH iniciales....	176
Figura 4. 30. A) Comparativa de diagramas de rayos X de VIC a distintos pH iniciales. B) Mineralogía total de la muestra VIC inicial y en ensayos con distinto pH inicial.....	178
Figura 4. 31. Comparativa de diagramas solvatados con etilenglicol para las muestras VIC inicial y ensayadas.	179
Figura 4. 32. Análisis de elementos mayores de la muestra VIC inicial y tratada a distintos pH iniciales....	180
Figura 4. 33. Relación de superficie específica y contenido en filosilicatos en la bentonita ARC y YUN-1.	183
Figura 4. 34. Esquema de la metodología de trabajo empleada (relación sólido/agua 1:10).	185
Figura 4. 35. Agitador multipunto con las muestras.	185
Figura 4. 36. Enriquecimientos/empobrecimientos de MAG en función del anión empleado.	187
Figura 4. 37. Enriquecimientos/empobrecimientos de YUN-1 en función del anión empleado.....	189
Figura 4. 38. Enriquecimientos/empobrecimientos de CAB-2 en función del anión empleado	191
Figura 4. 39. Enriquecimientos/empobrecimientos de ARC en función del anión empleado	193
Figura 4. 40. Enriquecimientos/empobrecimientos de ESC en función del anión empleado	195
Figura 4. 41. Montaje comparativo de las muestras MAG.	198
Figura 4. 42. Montaje comparativo de las muestras YUN-1.	199
Figura 4. 43. Montaje comparativo de las muestras CAB-2.....	200
Figura 4. 44. Montaje comparativo de las muestras ARC.....	201
Figura 4. 45. Montaje comparativo de las muestras ESC.	202
Figura 4. 46. Agregados orientados con etilenglicol de la muestra MAG inicial y ensayadas.	203
Figura 4. 47. Agregados orientados con etilenglicol de la muestra YUN-1 inicial y ensayadas.	204
Figura 4. 48. Diagramas glicolados de la muestra CAB-2 inicial y ensayadas.....	205
Figura 4. 49. Diagramas glicolados de la muestra ARC inicial y ensayadas.....	206
Figura 4. 50. Diagramas glicolados de la muestra ESC inicial y ensayadas.....	207
Figura 4. 51. Superficie específica de las muestras ensayadas en ensayo de aniones.	209
Figura 4. 52. Diagrama de porcentaje de paso acumulado de MAG en los distintos tratamientos.....	209
Figura 4. 53. Diagrama de porcentaje de paso acumulado de YUN-1 en los distintos tratamientos.....	210
Figura 4. 54. Diagrama de porcentaje de paso acumulado de CAB-2 en los distintos tratamientos.	211
Figura 4. 55. Diagrama de porcentaje de paso acumulado de ARC en los distintos tratamientos.	212
Figura 4. 56. Diagrama de porcentaje de paso acumulado de ESC en los distintos tratamientos.	213
Figura 4. 57. Valores FWHM de las bentonitas trioctaédricas.....	215
Figura 4. 58. Aumento o disminución de la superficie específica en bentonitas magnéticas.	216
Figura 4. 59. Comparación de la distribución granulométrica en bentonitas magnéticas.	217
Figura 4. 60. S_{BET} en bentonitas magnéticas (entre paréntesis los valores de porcentaje granulométrico de arcilla).	217
Figura 4. 61. Valores FWHM de las bentonitas dioctaédricas.	218
Figura 4. 62. Aumento o disminución de la superficie específica en bentonitas aluminicas.....	219
Figura 4. 63. Comparación de la distribución granulométrica en bentonitas dioctaédricas.	219
Figura 4. 64. S_{BET} en bentonitas aluminicas.....	220

Tabla 4. 1. Enriquecimiento/empobrecimiento de los extractos de BAI-1 en función del pH inicial.....	153
Tabla 4. 2. Enriquecimiento/empobrecimiento de los extractos de CAR-1 en función del pH inicial.....	153
Tabla 4. 3. Enriquecimiento/empobrecimiento de los extractos de ARC en función del pH inicial.....	154

Tabla 4. 4. Enriquecimiento/empobrecimiento de los extractos de YUN-1 en función del pH inicial.	154
Tabla 4. 5. Enriquecimiento/empobrecimiento de los extractos de MAD en función del pH inicial.	155
Tabla 4. 6. Enriquecimiento/empobrecimiento de los extractos de VIC en función del pH inicial.	155
Tabla 4. 7. Resultados de pH y conductividad en los extractos de los ensayos a distinto pH inicial.	156
Tabla 4. 8. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra BAI-1.	157
Tabla 4. 9. Valores de superficie específica BET para la muestra BAI-1.	157
Tabla 4. 10. Mineralogía de la fracción arcillosa para la muestra BAI-1.	159
Tabla 4. 11. Análisis de elementos mayores para la muestra BAI-1.	160
Tabla 4. 12. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra CAR-1.	161
Tabla 4. 13. Valores de superficie específica BET para la muestra CAR-1.	161
Tabla 4. 14. Mineralogía de la fracción arcillosa para la muestra CAR-1.	163
Tabla 4. 15. Análisis de elementos mayores para la muestra CAR-1.	164
Tabla 4. 16. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra ARC.	165
Tabla 4. 17. Valores de superficie específica BET para la muestra ARC.	165
Tabla 4. 18. Mineralogía de la fracción arcillosa para la muestra ARC.	167
Tabla 4. 19. Análisis de elementos mayores para la muestra ARC.	168
Tabla 4. 20. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra YUN-1.	169
Tabla 4. 21. Valores de superficie específica BET para la muestra YUN-1.	169
Tabla 4. 22. Mineralogía de la fracción arcillosa para la muestra YUN-1.	171
Tabla 4. 23. Análisis de elementos mayores para la muestra YUN-1.	172
Tabla 4. 24. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra MAD.	173
Tabla 4. 25. Valores de superficie específica BET para la muestra MAD.	173
Tabla 4. 26. Mineralogía de la fracción arcillosa para la muestra MAD.	175
Tabla 4. 27. Análisis de elementos mayores para la muestra MAD.	176
Tabla 4. 28. Mineralogía a distinto pH inicial de la muestra VIC.	177
Tabla 4. 29. Valores de superficie específica BET para la muestra VIC.	177
Tabla 4. 30. Mineralogía de la fracción arcillosa para la muestra VIC.	179
Tabla 4. 31. Análisis de elementos mayores para la muestra VIC.	180
Tabla 4. 32. Valores máximos de enriquecimiento en los extractos de las muestras ensayadas a distinto pH inicial y anión común.	182
Tabla 4. 33. Composición del agua clorurada (CLOR), bicarbonatada (BIC) y sulfatada (SUL) tras el ensayo con MAG.	186
Tabla 4. 34. Composición del agua clorurada (CLOR), bicarbonatada (BIC) y sulfatada (SUL) tras el ensayo con YUN-1.	188
Tabla 4. 35. Composición del agua clorurada (CLOR), bicarbonatada (BIC) y sulfatada (SUL) tras el ensayo con CAB-2.	190
Tabla 4. 36. Composición del agua clorurada (CLOR), bicarbonatada (BIC) y sulfatada (SUL) tras el ensayo con ARC.	192
Tabla 4. 37. Composición del agua clorurada (CLOR), bicarbonatada (BIC) y sulfatada (SUL) tras el ensayo con ESC.	194
Tabla 4. 38. Medida de pH en las aguas iniciales y tras la experimentación.	196
Tabla 4. 39. Resultados de Conductividad.	196
Tabla 4. 40. Mineralogía total de las muestras iniciales y tras la experimentación.	197
Tabla 4. 41. Mineralogía de la fracción arcillosa de la muestra MAG inicial y ensayadas.	203
Tabla 4. 42. Mineralogía de la fracción arcillosa de la muestra YUN-1 inicial y ensayadas.	204
Tabla 4. 43. Mineralogía de la fracción arcillosa de la muestra CAB-2 inicial y ensayadas.	205
Tabla 4. 44. Mineralogía de la fracción arcillosa de la muestra ARC inicial y ensayadas.	205
Tabla 4. 45. Mineralogía de la fracción arcillosa de la muestra ESC inicial y ensayadas.	206
Tabla 4. 46. Valores de superficie específica de las bentonitas ensayadas.	207
Tabla 4. 47. Distribución granulométrica de las muestras MAG ensayadas.	210

Tabla 4. 48. Distribución granulométrica de las muestras YUN-1 ensayadas.	211
Tabla 4. 49. Distribución granulométrica de las muestras CAB-2 ensayadas.....	212
Tabla 4. 50. Distribución granulométrica de las muestras ARC ensayadas.....	213
Tabla 4. 51. Distribución granulométrica de las muestras ESC ensayadas.....	214
Tabla 4. 52. Valores máximos de enriquecimiento en función de la muestra y elemento analizado.....	221

Capítulo V

Figura 5. 1. Esquema de la metodología de trabajo.	226
Figura 5. 2. Esquema de movilidad en los extractos de los ensayos de bentonita YUN-2 con agua de Archena a 6, 30, 60 y 125 días.	227
Figura 5. 3. Difractograma de la bentonita YUN-2 con agua de Archena a 125 días.	230
Figura 5. 4. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras YUN-2 inicial, ensayadas con agua de Archena y punto de control.	230
Figura 5. 5. Valores de FWHM de illita (naranja) y esmectita (azul) en experimentos de las bentonita YUN-2 con agua de Archena.....	231
Figura 5. 6. FT-IR de la bentonita YUN-2 inicial y en ensayos con agua de Archena.	232
Figura 5. 7. Análisis de elementos mayores en los ensayos de la bentonita YUN-2 con agua de Archena.....	233
Figura 5. 8. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la bentonita YUN-2 con agua de Archena.	234
Figura 5. 9. Esquema de movilidad en los extractos de los ensayos de bentonita YUN-2 con agua de Carabaña a 6, 30, 60 y 125 días.	235
Figura 5. 10. Difractograma de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña a 125 días.....	238
Figura 5. 11. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras YUN-2 inicial, ensayadas con agua de Carabaña y punto de control.	238
Figura 5. 12. Valores de FWHM de illita (naranja) y esmectita (azul) en experimentos de las bentonitas YUN-2 con agua de Carabaña.	239
Figura 5. 13. FT-IR de la bentonita YUN-2 inicial y en ensayos con agua de Carabaña.....	240
Figura 5. 14. Análisis de elementos mayores en los ensayos de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña	241
Figura 5. 15. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña.....	242
Figura 5. 16. Esquema de movilidad en los extractos de los ensayos de bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a 6, 30, 60 y 125 días.	243
Figura 5. 17. Difractograma de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a 125 días.	246
Figura 5. 18. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras YUN-2 inicial, ensayadas con agua de Fuentes del Trampal y punto de control.....	246
Figura 5. 19. Valores de FWHM de illita (naranja) y esmectita (azul) en experimentos de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.....	247
Figura 5. 20. FT-IR de la bentonita YUN-2 inicial y con agua de Fuentes del Trampal.....	248
Figura 5. 21. Análisis de elementos mayores en los ensayos de bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.	249
Figura 5. 22. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal	250
Figura 5. 23. Esquema de movilidad de los extractos en los ensayos de la arcilla CAR-2 con agua de Archena a 6, 30, 60 y 125 días.....	251
Figura 5. 24. Difractograma de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena a 125 días	254
Figura 5. 25. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras CAR-2 inicial, ensayadas con agua de Archena y punto de control.....	254

Figura 5. 26. Valores de FWHM de illita en experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena.	255
Figura 5. 27. FT-IR de la arcilla común CAR-2 inicial con agua de Archena.	256
Figura 5. 28. Análisis de elementos mayores en los ensayos de CAR-2 con agua de Archena.....	257
Figura 5. 29. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena.	258
Figura 5. 30. Esquema de movilidad de los extractos en los ensayos de la arcilla CAR-2 con agua de Carabaña a 6, 30, 60 y 125 días.	259
Figura 5. 31. Difractograma de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña a 125 días.	261
Figura 5. 32. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras CAR-2 inicial, ensayadas con agua de Carabaña y punto de control.....	262
Figura 5. 33. Valores de FWHM de illita en experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña.	262
Figura 5. 34. FT-IR de la arcilla común CAR-2 inicial con agua de Carabaña.....	263
Figura 5. 35. Análisis de elementos mayores en ensayos de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña.	264
Figura 5. 36. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña.	265
Figura 5. 37. Esquema de movilidad de los extractos en los ensayos de la arcilla CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a 6, 30, 60 y 125 días.	266
Figura 5. 38. Difractograma de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a 125 días.	269
Figura 5. 39. Agregados orientados con etilenglicol de las muestras CAR-2 inicial, ensayadas con agua de Fuentes del Trampal y punto de control.....	269
Figura 5. 40. Valores de FWHM de la illita en experimentos de las arcillas comunes CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.	270
Figura 5. 41. FT-IR de la arcilla común CAR-2 inicial y con agua de Fuentes del Trampal.....	271
Figura 5. 42. Análisis de elementos mayores en ensayos de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal	272
Figura 5. 43. Concentración en elementos traza potencialmente tóxicos y tóxico/esenciales en experimentos de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.....	273
Figura 5. 44. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de YUN-2 con agua de Archena.....	274
Figura 5. 45. Superficie específica BET en experimentos de YUN-2 con agua de Archena.	275
Figura 5. 46. Límite plástico, límite líquido e índice de plasticidad de las muestras de YUN-2 tratadas con agua de Archena.....	276
Figura 5. 47. Carta de Casagrande para YUN-2 con agua de Archena	277
Figura 5. 48. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de YUN-2 con agua de Archena.....	277
Figura 5. 49. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de YUN-2 con agua de Carabaña.	278
Figura 5. 50. Superficie específica BET en experimentos de YUN-2 con agua de Carabaña.....	279
Figura 5. 51. Límite plástico, límite líquido e índice de plasticidad de las muestras de YUN-2 tratadas con agua de Carabaña.....	280
Figura 5. 52. Carta de Casagrande de YUN-2 con agua de Carabaña	281
Figura 5. 53. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de YUN-2 con agua de Carabaña.	281
Figura 5. 54. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.	282
Figura 5. 55. Superficie específica BET en experimentos de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.	283
Figura 5. 56. Límite plástico, límite líquido e índice plástico de las muestras de YUN-2 tratadas con agua de Fuentes del Trampal.	284
Figura 5. 57. Carta de Casagrande de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.	285

Figura 5. 58. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.	285
Figura 5. 59. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de CAR-2 con agua de Archena.	286
Figura 5. 60. Superficie específica BET en experimentos de CAR-2 con agua de Archena.....	287
Figura 5. 61. Límite plástico, límite líquido e índice de plasticidad de las muestras de arcilla común CAR-2 tratadas con agua de Archena.	288
Figura 5. 62. Carta de Casagrande de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena	288
Figura 5. 63. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de CAR-2 con agua de Archena.	289
Figura 5. 64. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de CAR-2 con agua de Carabaña	289
Figura 5. 65. Superficie específica BET en experimentos de CAR-2 con agua de Carabaña.....	291
Figura 5. 66. Límite plástico, límite líquido e índice de plasticidad de las muestras de arcilla común CAR-2 tratadas con agua de Carabaña.....	292
Figura 5. 67. Carta de Casagrande de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña	292
Figura 5. 68. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de CAR-2 con agua de Carabaña.....	293
Figura 5. 69. Curvas acumuladas de distribución granulométrica de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.	293
Figura 5. 70. Superficie específica BET en experimentos de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.....	295
Figura 5. 71. Límite plástico, límite líquido e índice de plasticidad de las muestras de arcilla común CAR-2 tratadas con agua de Fuentes del Trampal.....	296
Figura 5. 72. Carta de Casagrande de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal	296
Figura 5. 73. Representación de la fracción arcilla frente al índice de plasticidad de la muestra inicial y de la de los ensayos de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.	297
Figura 5. 74. Concentración de los elementos traza Al (A), Mn (B), Zn (C), Ba (D), U (E) y As (F) en los distintos extractos de la bentonita YUN-2.....	299
Figura 5. 75. Concentración de los elementos traza Al (A), Mn (B), Zn (C), Ba (D), U (E) y As (F) en los distintos extractos de la bentonita CAR-2.	300
Figura 5. 76. Esquema del procedimiento experimental.....	304
Figura 5. 77. Concentración de elementos traza en extractos de bentonita con agua de Archena.....	306
Figura 5. 78. Diagramas de difracción de rayos X de la bentonita YUN-2 con agua de Archena a diferente relación sólido / líquido y temperatura.....	308
Figura 5. 79. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de YUN-2 con agua de Archena.	309
Figura 5. 80. Análisis de elementos mayores de la bentonita YUN-2 con agua de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura	310
Figura 5. 81. Análisis de elementos traza de la bentonita YUN-2 con agua de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura	311
Figura 5. 82. Concentración de elementos traza en extractos de bentonita con agua de Carabaña.	312
Figura 5. 83. Diagramas de difracción de rayos X de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido / líquido y temperatura.....	314
Figura 5. 84. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de YUN-2 con agua de Carabaña.	315
Figura 5. 85. Análisis de elementos mayores de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura.	317
Figura 5. 86. Análisis de elementos traza de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura.	318
Figura 5. 87. Concentración de elementos traza en extractos de bentonita con agua de Fuentes del Trampal	319
Figura 5. 88. Diagramas de difracción de rayos X de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido / líquido y temperatura.....	321

Figura 5. 89. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.....	322
Figura 5. 90. Análisis de elementos mayores de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura.....	323
Figura 5. 91. Análisis de elementos traza de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura.....	324
Figura 5. 92. Concentración de elementos traza en los extractos de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena	326
Figura 5. 93. Diagramas de difracción de rayos X de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena a diferente relación sólido / líquido y temperatura.	328
Figura 5. 94. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de CAR-2 con agua de Archena.....	329
Figura 5. 95. Análisis de elementos mayores de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura	330
Figura 5. 96. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 con aguas de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura	331
Figura 5. 97. Concentración de elementos traza en los extractos de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña	332
Figura 5. 98. Diagramas de difracción de rayos X de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido / líquido y temperatura.	334
Figura 5. 99. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de CAR-2 con aguas de Carabaña.	335
Figura 5. 100. Análisis de elementos mayores de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura.....	336
Figura 5. 101. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura	337
Figura 5. 102. Concentración de elementos traza en los extractos de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal	338
Figura 5. 103. Diagramas de difracción de rayos X de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido / líquido y temperatura.....	340
Figura 5. 104. Diagramas de difracción de rayos X de la fracción arcilla de CAR-2 con agua de.....	341
Figura 5. 105. Análisis de elementos mayores de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura	342
Figura 5. 106. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura.....	343
Figura 5. 107. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la bentonita YUN-2 con agua de Archena	345
Figura 5. 108. Relación C_1/C_2 en función de la temperatura de la bentonita con agua de Archena.	345
Figura 5. 109. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña	346
Figura 5. 110. Relación C_1/C_2 en función de la temperatura de la bentonita con agua de Carabaña.	346
Figura 5. 111. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal	347
Figura 5. 112. Relación C_1/C_2 en función de la temperatura de la bentonita con agua de Fuentes del Trampal.	347
Figura 5. 113. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena.	348
Figura 5. 114. Relación C_1/C_2 en función de la temperatura de la arcilla común con agua de Archena.	349
Figura 5. 115. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la arcilla común CAR-2 y con agua de Carabaña	349
Figura 5. 116. Relación C_1/C_2 en función de la temperatura de la arcilla común con agua de Carabaña.	350

Figura 5. 117. Movilidad de los elementos traza en los distintos ensayos de relación sólido/líquido y temperatura de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal	350
Figura 5. 118. Relación C_1/C_2 en función de la temperatura de la arcilla común con agua de Fuentes del Trampal.	351

Tabla 5. 1. Análisis químico de los extractos de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Archena.....	226
Tabla 5. 2. Análisis aniónico de los extractos de la bentonita YUN-2 con agua de Archena y el punto de control a 125 días con agua desionizada	228
Tabla 5. 3. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la bentonita YUN-2 con agua de Archena y punto de control.	228
Tabla 5. 4. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la bentonita YUN-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Archena	229
Tabla 5. 5. Porcentajes de pérdida de peso en el análisis termogravimétrico de YUN-2 inicial, 6 días y 60 días con agua de Archena.....	231
Tabla 5. 6. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Archena.....	232
Tabla 5. 7. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Archena.	233
Tabla 5. 8. Análisis químico de los extractos de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Carabaña...	234
Tabla 5. 9. Análisis aniónico de los extractos de la bentonita YUN-2 con aguas de Carabaña y el punto de control a 125 días con agua desionizada	236
Tabla 5. 10. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la bentonita YUN-2 con agua de Carabaña y punto de control.....	236
Tabla 5. 11. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la bentonita YUN-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Carabaña	237
Tabla 5. 12. Porcentajes de pérdida de peso en el análisis termogravimétrico de YUN-2 inicial, 6 días y 60 días con agua de Carabaña.....	239
Tabla 5. 13. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Carabaña	240
Tabla 5. 14. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Carabaña	241
Tabla 5. 15. Análisis químico de los extractos de las muestras de bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal	242
Tabla 5. 16. Análisis aniónico de los extractos de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal y el punto de control a 125 días con agua desionizada.	244
Tabla 5. 17. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la bentonita YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal y punto de control.	244
Tabla 5. 18. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la bentonita YUN-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Fuentes del Trampal.	245
Tabla 5. 19. Porcentajes de pérdida de peso en el análisis termogravimétrico de YUN-2 inicial, 6 días y 60 días con aguas de Fuentes del Trampal.....	247
Tabla 5. 20. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Fuentes del Trampal.....	248
Tabla 5. 21. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Fuentes del Trampal	249
Tabla 5. 22. Análisis químico de los extractos de las muestras de arcilla común CAR-2 con agua de Archena	250

Tabla 5. 23. Análisis aniónico de los extractos de arcilla común CAR-2 con agua de Archena y el punto de control a 125 días con agua desionizada.	252
Tabla 5. 24. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la arcilla común CAR-2 con agua de Archena y puntos de control.	252
Tabla 5. 25. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la arcilla común CAR-2 inicial y de los distintos puntos de ensayo con agua de Archena.....	253
Tabla 5. 26. Porcentajes de pérdida de peso en el análisis termogravimétrico de CAR-2 inicial, 6 días y 60 días en aguas de Archena.....	255
Tabla 5. 27. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Archena.....	256
Tabla 5. 28. Análisis de elementos traza de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Archena.....	257
Tabla 5. 29. Análisis químico de los extractos de las muestras de la arcilla común CAR-2 con agua de Carabaña	258
Tabla 5. 30. Análisis aniónico de los extractos de la arcilla común CAR-2 con aguas de Carabaña y el punto de control a 125 días con agua desionizada	259
Tabla 5. 31. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la arcilla común CAR-2 con agua del balneario de Carabaña y puntos de control.....	260
Tabla 5. 32. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la arcilla común CAR-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Carabaña	260
Tabla 5. 33. Porcentajes de pérdida de peso en el análisis termogravimétrico de CAR-2 inicial, 6 días y 60 días con agua de Carabaña.....	263
Tabla 5. 34. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Carabaña.....	264
Tabla 5. 35. Análisis de elementos traza de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua Carabaña	265
Tabla 5. 36. Análisis químico de los extractos de las muestras de arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.....	266
Tabla 5. 37. Análisis aniónico de los extractos de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal y el punto de control a 125 días con agua desionizada.....	267
Tabla 5. 38. Relación de pH del extracto (ex) y de la conductividad del extracto en los ensayos de la arcilla común CAR-2 con agua del balneario de Fuentes del Trampal y puntos de control.....	268
Tabla 5. 39. Mineralogía total y de la fracción arcilla de la arcilla común CAR-2 inicial y en los distintos puntos de ensayo con agua de Fuentes del Trampal	268
Tabla 5. 40. Porcentajes de pérdida de peso en la arcilla común CAR-2 inicial, 6 días y 60 días con agua de Fuentes del Trampal.....	270
Tabla 5. 41. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Fuentes del Trampal	271
Tabla 5. 42. Análisis de elementos traza de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo y la muestra de control para el experimento con agua de Fuentes del Trampal.	272
Tabla 5. 43. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de YUN-2 con agua de Archena.....	274
Tabla 5. 44. Análisis de superficie específica (en m ² /g) y capacidad de intercambio catiónico de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Archena y la muestra de control.	275
Tabla 5. 45. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de YUN-2 con agua de Archena	276
Tabla 5. 46. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de YUN-2 con agua de Carabaña.....	278
Tabla 5. 47. Análisis de superficie específica (en m ² /g) y capacidad de intercambio catiónico de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Carabaña y la muestra de control.	279
Tabla 5. 48. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de YUN-2 con agua de Carabaña.....	279
Tabla 5. 49. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal.	282

Tabla 5. 50. Análisis de superficie específica y capacidad de intercambio catiónico de la muestra YUN-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Fuentes del Trampal y la muestra de control.	283
Tabla 5. 51. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal..	284
Tabla 5. 52. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de CAR-2 con agua de Archena.	286
Tabla 5. 53. Análisis de superficie específica y capacidad de intercambio catiónico, de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Archena y la muestra de control.	286
Tabla 5. 54. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de CAR-2 con agua de Archena.	287
Tabla 5. 55. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de CAR-2 con agua de Carabaña.....	290
Tabla 5. 56. Análisis de superficie específica y capacidad de intercambio catiónico de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Carabaña y la muestra de control.	290
Tabla 5. 57. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de CAR-2 con agua de Carabaña	291
Tabla 5. 58. Distribución granulométrica en los puntos de ensayo de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.	294
Tabla 5. 59. Análisis de superficie específica y capacidad de intercambio catiónico de la muestra CAR-2 inicial, los distintos puntos de muestreo con agua de Carabaña y la muestra de control.	294
Tabla 5. 60. Límites líquidos, plásticos e índice de plasticidad de la arcilla común CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal.	295
Tabla 5. 61. Valores de concentración máximos en los experimentos de tiempo de interacción.	302
Tabla 5. 62. Condiciones de trabajo en la experimentación.....	305
Tabla 5. 63. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de bentonita con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura.....	305
Tabla 5. 64. Conductividades y pH de los extractos de bentonita YUN-2 con aguas de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	306
Tabla 5. 65. Mineralogía de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.....	307
Tabla 5. 66. Mineralogía de la fracción arcillosa de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura	307
Tabla 5. 67. Superficie específica BET (m^2/g) para la bentonita YUN-2 inicial y con agua de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura.	309
Tabla 5. 68. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 ensayada con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura	310
Tabla 5. 69. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial y la misma ensayada con agua de Archena para diferentes relaciones sólido/ líquido y temperatura.	311
Tabla 5. 70. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de bentonita con agua de Carabaña a distinta relación sólido/líquido y temperatura.	312
Tabla 5. 71. Conductividades y pH de los extractos de bentonita YUN-2 con aguas de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.....	313
Tabla 5. 72. Mineralogía de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.....	314
Tabla 5. 73. Mineralogía de la fracción arcillosa de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.....	314
Tabla 5. 74. Superficie específica BET de la bentonita YUN-2 inicial y con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura.	316
Tabla 5. 75. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 ensayada con agua de Carabaña a distinta relación sólido/ líquido y temperatura.	316
Tabla 5. 76. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial y la misma ensayada con agua de Carabaña para diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura.	317
Tabla 5. 77. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de bentonita con agua de Fuentes del Trampal a distinta relación sólido/líquido y temperatura.	318

Tabla 5. 78. Conductividades y pH de los extractos de bentonita YUN-2 con aguas de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	320
Tabla 5. 79. Mineralogía de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	320
Tabla 5. 80. Mineralogía de la fracción arcillosa de la bentonita YUN-2 inicial y experimentos de YUN-2 con agua de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	320
Tabla 5. 81. Superficie específica BET de la bentonita YUN-2 inicial y con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura.	322
Tabla 5. 82. Análisis de elementos mayores de la muestra YUN-2 ensayada con agua de Fuentes del Trampal a distinta relación sólido/líquido y temperatura.	323
Tabla 5. 83. Análisis de elementos traza de la muestra YUN-2 inicial y ensayada con agua de Fuentes del Trampal para diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura.	324
Tabla 5. 84. Concentraciones máximas de elementos traza en los extractos de los ensayos YUN-2.	325
Tabla 5. 85. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de arcilla común con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura.	325
Tabla 5. 86. Conductividades y pH de los extractos de arcilla común CAR-2 con aguas de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	327
Tabla 5. 87. Mineralogía de la arcilla común CAR-2 inicial y experimentos de CAR-2 con agua de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	327
Tabla 5. 88. Mineralogía de la fracción arcillosa de la arcilla común CAR-2 inicial y experimentos de CAR-2 con agua de Archena a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	327
Tabla 5. 89. Superficie específica BET para la arcilla común CAR-2 inicial con agua de Archena a diferente relación sólido/líquido y temperatura.	329
Tabla 5. 90. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 ensayada con agua de Archena a distinta relación sólido/líquido y temperatura.	330
Tabla 5. 91. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 inicial y la misma ensayada con agua de Archena para diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura.	331
Tabla 5. 92. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de arcilla común con agua de Carabaña a distinta relación sólido/líquido y temperatura.	332
Tabla 5. 93. Conductividades y pH de los extractos de arcilla común CAR-2 con aguas de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	333
Tabla 5. 94. Mineralogía de la arcilla común CAR-2 inicial y experimentos de CAR-2 con agua de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	333
Tabla 5. 95. Mineralogía de la fracción arcillosa de la arcilla común CAR-2 inicial y experimentos de CAR-2 con agua de Carabaña a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	334
Tabla 5. 96. Superficie específica BET para la arcilla común CAR-2 inicial y con agua de Carabaña a diferente relación sólido/líquido y temperatura.	335
Tabla 5. 97. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 ensayada con agua de Carabaña y distinta relación sólido/ líquido y temperatura.	336
Tabla 5. 98. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 inicial y la misma ensayada con agua de Carabaña para diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura.	337
Tabla 5. 99. Análisis químico de los extractos por ICP-MS de las muestras de arcilla común con agua de Fuentes del Trampal a distinta relación sólido/líquido y temperatura.	338
Tabla 5. 100. Conductividades y pH de los extractos de arcilla común CAR-2 con aguas de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	339
Tabla 5. 101. Mineralogía de la arcilla común CAR-2 inicial y en experimentos de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	340
Tabla 5. 102. Mineralogía de la fracción arcillosa de la arcilla común CAR-2 inicial y experimentos de CAR-2 con agua de Fuentes del Trampal a distintas relaciones sólido/líquido y temperatura.	340

Tabla 5. 103. Superficie específica BET para bentonita CAR-2 inicial y con agua de Fuentes del Trampal a diferente relación sólido/líquido y temperatura.	342
Tabla 5. 104. Análisis de elementos mayores de la muestra CAR-2 ensayada con agua de Fuentes del Trampal y distinta relación sólido/líquido y temperatura	342
Tabla 5. 105. Análisis de elementos traza de la arcilla común CAR-2 inicial y la misma ensayada con agua de Fuentes del Trampal para diferentes relaciones sólido/líquido y temperatura.	343
Tabla 5. 106. Concentraciones máximas de elementos traza en los extractos de los ensayos CAR-2	344

Capítulo VI

Tabla 6. 1. Concentración de algunos elementos traza para muestras YUN en los ensayos de la investigación.....	361
Tabla 6. 2. Concentración de algunos elementos traza para muestras CAR en los ensayos de la investigación.....	362
Tabla 6. 3. Valores máximos de Al en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.....	363
Tabla 6. 4. Valores máximos de Al en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.	364
Tabla 6. 5. Valores máximos de Al en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.....	364
Tabla 6. 6. Valores máximos de Al en las distintas muestras del ensayo de relación sólido/líquido y temperatura variable.....	365
Tabla 6. 7. Valores máximos de Ba en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.	366
Tabla 6. 8. Valores máximos de Ba en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.....	366
Tabla 6. 9. Valores máximos de Ba en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.	367
Tabla 6. 10. Valores máximos de Ba en las distintas muestras del ensayo de relación sólido/líquido y temperatura variable.....	367
Tabla 6. 11. Valores máximos de As en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.	368
Tabla 6. 12. Valores máximos de As en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.....	369
Tabla 6. 13. Valores máximos de As en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.	369
Tabla 6. 14. Valores máximos de As en las distintas muestras del ensayo de relación sólido/líquido y temperatura variable.....	369
Tabla 6. 15. Valores máximos de Sb en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.	371
Tabla 6. 16. Valores máximos de Sb en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.....	371
Tabla 6. 17. Valores máximos de Pb en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.	372
Tabla 6. 18. Valores máximos de Pb en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.	373
Tabla 6. 19. Valores máximos de U en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.....	374
Tabla 6. 20. Valores máximos de U en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.	374
Tabla 6. 21. Valores máximos de U en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.....	374
Tabla 6. 22. Valores máximos de U en las distintas muestras del ensayo de relación sólido/líquido y temperatura variable.....	375
Tabla 6. 23. Valores máximos de Co en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.	376
Tabla 6. 24. Valores máximos de Co en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.	376
Tabla 6. 25. Valores máximos de Co en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.	377
Tabla 6. 26. Valores máximos de Ni en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.....	378
Tabla 6. 27. Valores máximos de Ni en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.	378
Tabla 6. 28. Valores máximos de Cu en las distintas muestras del ensayo a pH variable.	379
Tabla 6. 29. Valores máximos de Cu en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.	380
Tabla 6. 30. Valores máximos de Cu en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.	380
Tabla 6. 31. Valores máximos de Zn en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.	381
Tabla 6. 32. Valores máximos de Zn en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.....	381
Tabla 6. 33. Valores máximos de Zn en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.	382
Tabla 6. 34. Valores máximos de Cr en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.....	383

Tabla 6. 35. Valores máximos de Cr en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.	383
Tabla 6. 36. Valores máximos de Cr en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.	383
Tabla 6. 37. Valores máximos de Mo en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.....	385
Tabla 6. 38. Valores máximos de Mo en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.	385
Tabla 6. 39. Valores máximos de Mo en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.	385
Tabla 6. 40. Valores máximos de Fe en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.	386
Tabla 6. 41. Valores máximos de Fe en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.....	387
Tabla 6. 42. Valores máximos de Fe en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.....	387
Tabla 6. 43. Valores máximos de Mn en las distintas muestras del ensayo a pH inicial variable.....	388
Tabla 6. 44. Valores máximos de Mn en las distintas muestras del ensayo con distinto anión.	389
Tabla 6. 45. Valores máximos de Mn en las distintas muestras del ensayo de tiempo de maduración.	389
Tabla 6. 46. Valores máximos de Mn en las distintas muestras del ensayo de relación sólido/líquido y temperatura variable.....	390